№ 237

THÈSES

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Montpellier

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES NATURELLES

PAR

MARYSE ORCEL

Attachée de Recherches au Centre National
de la Recherche Scientifique

PREMIERE THESE

Recherches sur le bois des plantes vasculaires

Intérêt des caractères chimiques pour résoudre des problèmes de taxonomie

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le Octobre 1961, devant la Commission d'examen

MM. L. EMBERGER *Président*

J. TROCHAIN, R. NOZERAN *Examinateurs*

P. CHOUX, A. GUILLEMONAT *Examinateurs invités*

Imprimerie M. LECONTE
98, Cours Lieutaud, 98
MARSEILLE
— 1961 —

THÈSES

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Montpellier

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES NATURELLES

PAR

MARYSE ORCEL

Attachée de Recherches au Centre National
de la Recherche Scientifique

PREMIERE THESE

Recherches sur le bois des plantes vasculaires

Intérêt des caractères chimiques pour résoudre des problèmes de taxonomie

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le Octobre 1961, devant la Commission d'examen

MM. L. EMBERGER — *Président*

J. TROCHAIN, R. NOZERAN — *Examinateurs*

P. CHOUX, A. GUILLEMONAT — *Examinateurs invités*

Imprimerie M. LECONTE
98, Cours Lieutaud, 98
MARSEILLE
— 1961 —

FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

Liste des Professeurs

DOYEN

B. CHARLES ..... *Mathématiques pures*

ASSESSEUR

R. JOUTY ..... *Physique*

PROFESSEURS HONORAIRES

J. PAVILLARD
R. JACQUES
M. CASTERAS
E. CARRIERE
E. TURRIERE
J. SOULA
G. DENIZOT

PROFESSEURS TITULAIRES

M. MOUSSERON ..... *Chimie*
L. EMBERGER ..... *Botanique*
C. BOUHET ..... *Physique*
P. MATHIAS ..... *Zoologie et Biologie générale*
P. CHATELAIN ..... *Minéralogie et Cristallographie*
Mlle O. TUZET ..... *Zoologie et Biologie générale*
Mlle G. CAUQUIL ... *Chimie*
J. GRANIER ..... *Physique*
J. SALVINIEN ..... *Chimie - Physique*
G. COUCHET ..... *Mécanique supérieure*
Mlle A.-M. VERGNOUX *Physique*
P. SILBER ..... *Chimie minérale*
J. AVIAS ..... *Géologie*
P. VIELES ..... *Chimie*
J. RABINOVITCH .... *Physique*
E. KAHANE ..... *Chimie biologique*
J.-J. MOREAU ..... *Mécanique rationnelle*
J. MOTTE ..... *Botanique*
R. NOZERAN ..... *Botanique*

MAITRES DE CONFERENCES

R. LAFONT ..... *Physique*
I. ASSENMACHER ... *Physiologie animale*
J. FALGUEIRETTES *Minéralogie*
L. EUZET ..... *Zoologie*
C. ROUMIEU ..... *Mathématiques*
J. PERETTI ..... *Physique*
M. MATTAUER ..... *Géologie*
P. CAILLON ..... *Physique*
J. REMY ..... *Géologie*
G. TOURNE ..... *Chimie minérale*
H. ANDRILLAT ..... *Astronomie*
P. MURAOUR ..... *Géophysique appliquée*
Mme VERNET-CORNUBERT ..... *Biologie animale*
A. BONNET ..... *Botanique*
P. DEMANGEON ..... *Géologie*
E. GROUBERT ..... *Physique*
H. CHRISTOL ..... *Chimie*
Mme LAFON ..... *Mathématiques*
J. ROUZAUD ..... *Chimie*
J.-P. LAFON ..... *Mathématiques*
A. STEINER ..... *Psychophysiologie*
G. LAMATY ..... *Chimie*
C. DECOUPY ..... *Physique*
Mme COLSON-GUASTALLA .... *Biologie physiochimique*

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme J. CHARLES ... *Mathématiques*
C. CHALIN ..... *Physique*
R. JACQUIER ..... *Chimie*
Mlle de POUCQUES ... *Botanique*

CHARGE D'ENSEIGNEMENT

M. LEFRANC ..... *Mathématiques*
A. MARTINEAU ..... *Mathématiques*

SECRETAIRE PRINCIPAL

E. SIAU

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

RECHERCHES sur le BOIS des PLANTES VASCULAIRES

Intérêt des caractères chimiques pour résoudre des problèmes de Taxonomie

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553811_0021

TABLE DES MATIÈRES

Pages

AVANT-PROPOS 7

CHAPITRE PREMIER. — **HISTORIQUE ET PLAN DE TRAVAIL** .. 9

I. - **Bref rappel de systématique générale** 11

II. - **Aperçu historique sur les apports de la biochimie à la taxonomie** 12
1) Travaux de portée générale 13
2) Produits d'excrétion 14
3) Produits du métabolisme cellulaire 16
4) Parois cellulaires 16
5) Travaux sur la composition du bois 17

III. - **But du travail et choix des critères** 19

IV. - **Définition des produits analysés** 20
1) Les mannanes 21
2) Les pentosanes 22

V. - **Plan du mémoire** 24

CHAPITRE DEUXIEME. — **EXPOSE ET CRITIQUE DES TECHNIQUES CHIMIQUES EMPLOYEES** 25

I. - **Echantillonnage des bois** 27
1) Epoque de la récolte 27
2) Partie de la plante dans laquelle on prélève l'échantillon 27
3) Age du bois 28
4) Uniformité de l'échantillon 28
5) Détermination des espèces 28
6) Analyses de bois enfouis 28

II. - **Préparation des bois pour les analyses chimiques** 29
1) Ecorçage et séchage préalables 29
2) Réduction en sciure de l'échantillon 29
3) Taille des particules a analyser 30
4) Séchage de l'échantillon 30
5) Extraction préalable par l'eau ou par un solvant .. 32
6) Résumé de la préparation des bois pour l'analyse 33

III. - **Dosage des mannanes dans les tissus ligneux** 34
1) Hydrolyse des mannanes 34
2) Neutralisation et concentration des hydrolysats de bois 36
3) Dosage du mannose dans les concentrés d'hydrolysats 38
4) Résumé de la technique de dosage des mannanes. Calculs 42

IV. - **Dosage des pentosanes dans les tissus ligneux** 44
1) Historique 44
2) Processus de dosage des pentosanes 45
3) Transformation des pentosanes en furfurol 46
4) Vitesse de la distillation 47
5) Dosage du furfurol 48
6) Résumé du mode opératoire du dosage des pentosanes et calculs 52

V. - **Précision des résultats** 55
1) Cas du *Magnolia grandiflora* 55
2) Cas du *Ginkyo biloba* 56
3) Cas du *Pinus halepensis* 56

VI. - **Discussion de l'approximation et de la constance des critères** 58
1) Approximation des résultats 58
2) Constance des critères 59

CHAPITRE TROISIEME. — **LES MANNANES ET LES PENTOSANES DANS LES TISSUS LIGNEUX DES PTERIDOPHYTES, DES PREPHANEROGAMES ET DES PHANEROGAMES** 69

I. - **Provenance et détermination des espèces analysées** 71

II. - **Résultats des dosages des mannanes et des pentosanes** 79

III. - **Discussion des résultats** 85
Comparaison de mes résultats avec ceux de la littérature 85

CHAPITRE QUATRIEME. — **CONCLUSION ET DISCUSSION GENERALES** 91

I. - **Conclusions chimiques** 93
1) Constance des teneurs en polysaccharides dans un même individu 93
2) Existe-t-il un rapport entre les mannanes et les pentosanes du tissu ligneux ? 93
3) Existe-t-il un rapport entre la constitution anatomique d'un bois et sa teneur en polysaccharides ? .. 94

II. - **Synthèses des résultats** 95

III. - **Conclusions botaniques** 99

IV. - **RESUME** 102

BIBLIOGRAPHIE 103

AVANT-PROPOS

Bien que LINNÉ n'ignorât pas le véritable but de la systématique, la science de son temps ne permit pas de faire progresser beaucoup la classification naturelle. Il a fallu le développement des sciences à la fin du XVIII[e] siècle et au XIX[e] siècle, pour permettre des progrès décisifs, grâce à l'apport de connaissances anatomiques, paléobotaniques, embryologiques, palynologiques, cytologiques, génétiques, phytogéographiques, etc.

En ce qui concerne la biochimie, G. BERTRAND entreprit, en 1892, l'étude des sucres libérés par l'hydrolyse des tissus ligneux. Il remarqua ainsi que les Gymnospermes contiennent des mannanes et les Angiospermes des xylanes. Malheureusement, ces résultats furent exploités à des fins strictement utilitaires pour la préparation de l'alcool, la fabrication de la pâte à papier et du furfurol.

M. le Professeur EMBERGER, pensant que les recherches de G. BERTRAND méritaient d'être reprises pour en connaître la véritable portée en taxonomie, m'a suggéré d'analyser qualitativement et quantitativement les polysaccharides des tissus ligneux des plantes vasculaires et, en particulier, de certaines catégories réputées pour leurs traits singuliers. En entreprenant ces recherches, je désirais aussi tenter, par une contribution biochimique, de résoudre quelques problèmes taxonomiques encore en suspens, ou, du moins, en montrer un aspect nouveau.

Je voudrais spécifier, dès maintenant, que je n'ai pas voulu faire une thèse de biochimie et que mon but était de rechercher dans quelle mesure certaines données chimiques pouvaient contribuer utilement à résoudre des problèmes taxonomiques. La répartition quantitative des mannanes et des pentosanes, malgré l'imprécision qu'entraînent ces termes, en raison des résultats que leur prise en considération avait déjà donnés, pouvait être un bon départ de nouvelles recherches dans cette direction.

Je remercie M. le Professeur EMBERGER, Correspondant de l'Institut, de m'avoir confié un sujet d'une portée aussi générale et d'avoir suivi la progression de mon travail, malgré la distance qui me séparait de Montpellier, M. le Doyen CHOUX

a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire, qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance. M. GUILLEMONAT a suivi de très près la partie chimique de mon travail et m'a fait bénéficier de sa haute compétence dans la chimie du bois au cours de multiples entretiens, je l'en remercie très vivement. Enfin, j'exprime ma plus profonde gratitude au Centre National de la Recherche Scientifique pour le fidèle soutien dont il a bien voulu m'honorer et sans lequel je n'aurais pas pu donner suite à ma vocation de chercheur.

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE ET PLAN DE TRAVAIL

I. - BREF RAPPEL DE SYSTÉMATIQUE GÉNÉRALE

Je ne reprendrai pas l'historique de la systématique : les mises au point ne manquent pas à ce sujet. Lawrence (1951) cite tous les systématiciens, de Théophraste (370-285 avant Jésus-Christ) à Pulle (1937). J'y renvoie le lecteur. Je mentionnerai encore parmi les ouvrages récents, ceux de Hutchinson (1926-1934), de Lam (1952), d'Emberger (1960), et, pour des points de vue un peu spéciaux, les travaux de Wieland (1933, 1934), Chadefaud (1936, 1944), Favre-Duchartre (1943, 1956), Fagerlind (1947, 1954), Florin (1952), Guinochet (1955), etc. Récemment, Nannfeld (1958) a publié un recueil de ses conférences sur la systématique faites à Upsal pour le 250e anniversaire de la naissance de Linné. Tous ces travaux montrent que la systématique végétale est loin d'être achevée, elle est au contraire en constante évolution, depuis le créationnisme.

La taxonomie, qui a besoin du concours de toutes les disciplines, recherche donc également les parentées par la constitution chimique des espèces. Comme l'a exprimé Bailey (1912) : « *If a truly natural classification is to be attained, it must be based upon the analysis and the harmonization of evidence of all organs, tissus and parts* ». En effet, on ignore beaucoup d'une plante si on ne connaît pas sa structure intime et ses constituants biochimiques. Les anciens auteurs, tels que Bauhin (1623), Ray (1688), Tournefort (1694), niaient toute espèce de rapport entre les produits élaborés et l'appareil de la vie. Linné était sans doute plus modéré, car on sait qu'il a exalté l'importance taxonomique de la couleur des fleurs, donc des pigments.

II. - APERÇU HISTORIQUE SUR LES APPORTS DE LA BIOCHIMIE A LA TAXONOMIE

Dans la taxonomie des Cryptogames, certains caractères morphologiques traduisent des activités biochimiques, comme les couleurs caractéristiques des algues, bases d'une classification en Cyanophycées, Rhodophycées, etc., conforme à celle qui fut établie avec les organes reproducteurs. Le chimiste autrichien Rochleder (1847) a déjà tenté de le démontrer, il a appelé cette branche de la science : Phytochimie (1).

Les progrès de la génétique ont montré, dans les limites des lignées, la spécificité du chimisme vital. Darwin, dès 1905, en pressentait l'importance. Blaringhem (1926, 1927, 1928) reprit cette étude, aidé par le récent développement de la génétique. Longley (1929, 1932) et Brink (1930) ont donné une assise plus solide encore à cette conception, en vérifiant que les lois de Mendel s'appliquent également aux caractères biochimiques. Le botaniste russe Ivanov (1926, *a*, *b*, *c*) a émis des lois biochimiques qui peuvent se résumer ainsi :

1) Chaque espèce, croissant sous l'influence de facteurs externes normaux, est capable d'élaborer des substances appelées « caractéristiques physiologiques de l'espèce ».

2) Chaque espèce a des caractéristiques physiologiques communes avec les espèces auxquelles elle est génétiquement reliée.

3) Si la relation génétique est moins étroite, de nouveaux produits apparaissent, étroitement apparentés aux corps chimiques dont ils sont originaires.

4) Les caractéristiques physiologiques sont susceptibles d'évolution.

En contrôlant les variations des couleurs de plantes supérieures, Onslow (1925, 1932), Scott-Moncrieff (1936, 1939) ont pu relier la chimie des pigments aux données de la génétique.

---

(1) Czapek (1899) a fait, pour son temps, un admirable ouvrage sur la biochimie végétale ; les travaux de Albahary (1908), Haas (1913), Haas et Hill (1928), Walton (1928), Scarth, Gibbs et Spier (1929), Onslow (1929, 1931, 1932), Mas y Guindal (1942), Wattiez et Sternon (1942), Rosenthaler (1948), Bonner (1950), doivent également être cités.

Ces recherches sur l'hérédité de la pigmentation des fleurs sont, d'ailleurs, à l'origine du développement de la génétique chimique expliquée par Beadle en 1945. La valeur de ces recherches a été ainsi exprimée par Cuenot (1936) : « Tous les caractères des êtres vivants sont la résultante de la constitution physico-chimique de l'œuf fécondé ou germe, évoluant dans un milieu définissable pour chaque espèce ». Les anomalies de la constitution chimique sont peut-être à l'origine de la divergence des espèces issues d'une même souche, et leur connaissance éclairera, sans doute, bien des problèmes phylogénétiques. La réussite d'un essai de classification dépendra du choix d'un critère chimique convenable et de la précision des méthodes qui permettent son étude quantitative.

A côté d'études purement physiologiques, notamment dans le domaine de la parasitologie (Hering, 1926 ; White, 1929 ; Brierley, 1931 ; Goudey, 1931 ; Thorpe, 1931 ; Turill, 1931; Cameron, 1952; Saville, 1953; Leppik, 1953, 1955), les réactions aux traumatismes (Bailey, 1910 ; Jeffrey, 1917), les variations de la résistance des plantes et de leurs graines aux herbicides (Al-Aish et Brown, 1958), les affinités pour l'eau (Sosa-Bourdouil, 1948, 1949), on trouve des travaux de physico-chimie, tels que les examens rœntgénographiques des bois (Doll, 1943), les mesures du pH des feuilles (Doyle et Clinch, 1928 ; Roberts et Doyle, 1938), des sèves (Harris, 1934), les mesures des points isoélectriques des latex (Moyer, 1932, 1933 et 1934), les colorations des tissus (Guillard, 1863, Münkner, 1928), la coloration des pollens (Berger, 1933) et leur composition élémentaire (Sosa-Bourdouil, 1938, 1939, 1954), la répartition de certains éléments minéraux (Bertrand et ses coll. de 1927 à 1931 ; Riou et Delorme, 1940), les propriétés médicinales (Hosseus, 1926) et de très nombreuses recherches chimiques. Ces disciplines, sans se substituer aux disciplines habituelles, s'intègrent en un système naturel, qui tient compte de l'ensemble des fonctions.

1° Travaux de portée générale

a) *Les structures chimiques* étant en relation étroite avec la position de l'individu à l'échelle phylogénétique, Mac Nair, (1929, 1930, *a* et *b*, 1931, *a* et *b*, 1932, 1934, 1935, *a*, *b*, *c*, 1941, *a*, *b*, 1942, 1945) a établi le degré d'évolution d'un très grand nombre de plantes en mesurant les poids moléculaires des alcaloïdes et des glucides, les indices d'iode des glycérides, les poids spécifiques et les indices de réfraction des huiles volatiles qu'elles fournissent.

b) *Les protéines :*

La recherche de leur spécificité par sérodiagnostic a été pratiquée par Mez et son école (1). Ces auteurs ont proposé un arbre généalogique assez voisin de la classification botanique de Engler et Prantl (1887-1915).

2° Les produits d'excrétion

Accumulés dans des cellules ou des organes spécialisés, ils ont également retenu l'attention qu'ils méritaient. On étudie ainsi la répartition des glucosides, terpènes et dérivés terpéniques, tannins et alcaloïdes élaborés par les végétaux.

a) *Glucosides :*

Claus (1944) donne un classement des Liliacées, Delaveau (1958) des Crucifères et Monteverde des Scrophulariacées, basé sur leurs constituants glucosidiques. Plouvier (1947, 1949, 1951, 1954, 1957), étudiant les itols, confirme la classification des Sapindacées, Acéracées, Hippocastanacées, révèle des anomalies au sein de certains ordres (notamment Ephédracées et Cupressacées chez les Gymnospermes) et distingue quelques sous-familles chez les Rosacées et les Oléacées. Waage (1892) trouve que la distribution de la phloroglucine, dans le règne végétal, correspond à peu près aux grandes divisions botaniques. Jauffret (1919), Hasegawa et ses coll. (1950, 1954, 1955), Korte et ses coll. (1957) accordent aux glucosides flavoniques une grande importance vis-à-vis de l'établissement des relations génétiques interspécifiques. Le caractère héréditaire de la pigmentation anthocyanique, établi par Onslow (1932) et Scott-Moncrieff (1936), a permis à Shriner et Anderson (1928) de séparer plusieurs qualités de vignes de leurs hybrides et à Simmonds (1954) d'établir une parenté entre certaines espèces de bananiers sauvages. La présence éventuelle dans une plante de leucoanthocyanes (Bate-Smith et Lerner, 1954) de glucosides cyanogénétiques (Mac Nair, 1932, *a*; Dillemann, 1954) est liée, d'après les auteurs, à la place que les végétaux occupent dans les classifications de Hutchinson (1934) et de

(1) Magnus et Friedenthal (1906), Kojima (1921), Mez (1922, 1926, 1936), Saltzmann (1924), Conradi (1926), Gilg et Schürhoff (1926, 1927 *a* et *b*), Mez et Ziengenspeck (1926), Ziegenspeck (1926 *a* et *b*, 1927), Ankermann (1927), Barner et Burghard (1927), Barner et Helwig (1927), Börner (1927), Eisentrager (1927 et 1928), Huhn (1927), Nay (1927), Schürhoff (1927), Zarnack (1927), Bitzek (1928), Kato et Yoshio (1928), Moritz O. (1928, 1929, 1934), Sasse (1928), Snieszko et Lachowicz (1928), Vigano (1928), Wermund (1928), Kostoff (1929), Meyer (1929), Steppuтat (1929), Wilkoewitz (1929), Von Berg (1932), Moritz H. (1933), Boyden (1934, 1940, 1941), Krohn (1935), Chester (1937 *a* et *b*).

Dormer (1945). Windaus et Tschesche (1934), Jacobs (1935) parviennent à ordonner les familles de plantes qui élaborent des glucosides qui exercent une action pharmacodynamique sur le cœur des vertébrés.

b) *Terpènes et dérivés terpéniques :*

Shaw (1914), Krestinsky (1930), Mac Nair (1930), Weevers (1934, 1936), Scheuble (1942), Erdtman H. (1949, 1952, (1956), Lindstedt, Gösta et Misiormy (1952) ont établi des rapports entre la composition chimique des résines et essences d'une part et la systématique des végétaux qui les fournissent d'autre part. Mac Nair (1929, 1930, 1942), Cohen et Dadswell (1931), Sievers (1945), ont classé les plantes à parfums à l'aide des caractères de leurs huiles essentielles ; Mirov (1948, 1952, 1953 *a* et *b*, 1954, 1956), les pins d'après la composition de leur térébenthine. Les caractères des essences ont souvent permis de faire des discriminations dans des espèces qu'il est, morphologiquement, difficile de séparer les unes des autres (travaux de Miller — 1918 — sur *Pycnanthemum*, de Baker et Smith, 1902 ; Cohen, Charles et Jamieson, 1933 ; Penfold, 1948-1953, sur *Eucalyptus*).

c) *Alcaloïdes :*

Manske C. (1939) a dénombré plusieurs espèces en contrôlant la structure de leurs alcaloïdes. Certaines de ces substances ont une valeur systématique indéniable. Par exemple, les alcaloïdes des Loganiacées ne présentent aucune analogie avec d'autres substances naturelles : la berbérine se rencontre seulement dans les familles proches des Renonculacées (Berbéridacées et Papavéracées) ou des Magnoliacées (Rutacées, Ménispermacées, Anonacées). Tous les alcaloïdes cependant n'ont pas la même valeur hiérarchique : dans certains cas, les plantes d'une même famille élaborent des alcaloïdes très semblables dont la nature sert à définir le genre (Aconit, Delphinium, etc.), ailleurs les alcaloïdes d'espèces voisines se distinguent par une variation des radicaux et des squelettes cycliques. Chez les Papavéracées, ils se présentent sous forme de combinaisons jamais observées dans d'autres familles (Weevers, 1943). Hutchinson (1929) pense que l'évolution des plantes à fleurs serait conditionnée par le pouvoir de synthèse de ces produits (1).

---

(1) Citons ici, à titre de documentation, quelques auteurs qui ont appliqué l'étude des alcaloïdes à la systématique botanique : Biddle (1913), Jaretzky (1928), Molisch (1933), Collins (1935), Souèges (1938, 1952), Hamet (1941), Claus (1944), Gibbs (1945), Rosenthaler (1948) Van Itallie (1951), Korte et Korte (1955), Haensel (1956), Paris et Moyse (1957), Bezanger-Beauquesne (1958).

3° Produits du métabolisme cellulaire

Sosa-Bourdouil (1941), Charonnat et Beauquesne ont remarqué qu'il y a entre les divers phylums des différences importantes et constantes de teneurs en *vitamine C*.

La transmission héréditaire et la spécificité des *chlorophylles* a été étudiée également par Willstatter et Stoll (1913), Granik (1950-1953).

Les matières grasses ont fait l'objet de nombreux travaux. J'ai déjà eu l'occasion de signaler ceux de Mac Nair. Gurvitch (1958) établit, par l'étude des acides gras, une phylogénie semblable à celle de Grossheim. Cole et Cardoso (1939), Gibbs (1954) ont de la même manière classé les Flacourtiacées, Wehmer, André, Carbouères et Maille, les Crucifères. Leurs résultats concordent avec ceux de Engler et Prantl.

L'examen systématique des *glucides*, dont le métabolisme est une des grandes fonctions physiologiques, s'est révélé un critère important. Carles (1934) a montré, par des méthodes biochimiques, cette loi fondamentale : les hybrides féconds ne correspondent qu'à des croisements entre espèces ayant le même type de sucres.

Si des glucides identiques peuvent être rencontrés dans des espèces très éloignées (par exemple, les Monocotylédones et les Composées contiennent des fructosanes), on observe, par contre, dans des espèces très proches, de grandes différences dans la composition des sucres. Ainsi, pour les Hélianthes étudiés jusqu'à ce jour, on a constaté que les espèces vivaces élaborent de l'inuline alors que les annuelles n'en renferment pas. Reichert (1919), Augem (1928), Carles (1934), Reichert et Carles (1935) trouvent dans les Iridacées des sucres si différents suivant les genres qu'ils mettent en doute la classification de cette famille de plantes. Leurs résultats semblent plus en accord avec le système de Tournefort qu'avec celui de Dykes (1913), pourtant plus récent. Tanret (1900), Colin et Belval (1937), de Cugnac (1940), étudiant les glucides des Graminées, séparent nettement certains genres et espèces.

4° Parois cellulaires

On trouve, au sujet des *celluloses*, de nombreuses publications qui traitent de leur différence de constitution suivant leur origine (Herzog et Jancke, 1920 ; Sherrard et Blanco, 1923, *a*, *b*, *c* ; Wise, 1924, 1944, 1945 ; Bell, 1932 ; Bertrand et Brooks, 1937 ; Duclaux et Champetier, 1938).

5° Travaux sur la composition du bois

a) *Lignines et tissus ligneux :*

La présence de lignine et de tissu ligneux est en corrélation avec le développement du système vasculaire qui caractérise les végétaux supérieurs. Les Bactéries, les Thallophytes et les Bryophytes en sont dépourvues. La lignine apparaît chez les Ptéridophytes et devient plus complexe chez les Phanérogames. La lignification est un phénomène encore imparfaitement connu .Le nombre et la diversité des hypothèses édifiées sur les résultats de recherches ayant trait à la formation et à la structure du complexe lignifiant montrent l'incertitude dans laquelle sont les biochimistes (1).

La connaissance d'une substance aussi répandue dans le règne végétal répond à un intérêt scientifique capital. Cependant, jusqu'à ces vingt dernières années, les réactions colorées ont guidé seules les travaux de biosystématique. Seule, la réaction de Maule (1900) (découverte par Payen en 1849) présente un intérêt particulier car elle est positive avec les tissus ligneux des Angiospermes et négative avec ceux des Gymnospermes. De nombreux auteurs ont établi de façon systématique des listes de plantes à réaction de Maule positive ou négative (2), ce qui a fourni nombre d'indications sur les ancêtres des Gymnospermes actuelles.

Depuis 1940, l'attention des biosystématiciens fut attirée par les aldéhydes aromatiques produits par oxydation alcaline nitrobenzénique de la lignine. Hibbert et ses coll. ont constaté que les lignines des Gymnospermes libèrent uniquement de la vanilline, les Angiospermes de la vanilline et de l'aldéhyde syringique. Le rapport des quantités des deux aldéhydes obtenus (syringénine/vanilline ou S/V) a été calculé pour un très grand nombre d'espèces, et son importance n'a pas échappé aux taxonomistes (3). Le parahydroxybenzaldéhyde, obtenu par les mêmes processus de dégradation par Creighton et Hibbert (1944 *a*) à partir de toutes les

---

(1) Payen (1838, 1839 *a* et *b*, 1849) ; Pelouze (1839, 1846) ; Béchamp 1856) ; Wiesner (1878) ; Thomsen (1879) ; Singer (1882) ; Ihl (1889, 1891) ; Nickel (1889, 1890) ; Schulze (1889, 1891, 1892) ; Hegler (1890) ; Lindsey et Tollens (1890, 1892 *a*, *b*) ; Mangin (1890) ; Czapek, Selivanoff (1899) ; de Lamarlière (1903 *a*, *b*) ; Schulze et Castoro (1904) ; Klason (1920 *a*, *b*, 1922) ; Maneck, Mervanji et Mehta (1925) ; Philips (1926, 1928) ; Lüdtke (1928) ; Ritter (1928) ; Harlow (1931, 1932) ; Joulia (1938) ; Hibbert et ses coll. (1941, 1944 *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g*) ; Towers, Darnley et Gibbs (1953) ; Traynard et Ayroud (1954) ; Mazen-Papier (1958), etc.
Fondard et Gauthier (1910) ; Ungar (1914) ; Schorger (1917 *b*) ; Crocker

(2) Les recherches les plus notables sont celles de : de Lamarlière, (1921, 1933) ; Sharma (1922) ; Siersch (1926) ; Morquer (1929) ; Evans (1930) ; Schindler (1931) ; Marion (1932) ; Mac Lean et Evans (1934) ; Campbell W.G. et ses coll. (1930, 1931, 1937 *a*, *b*, 1938, 1940) ; Joulia, Gertz (1943) ; Hagglund (1951) ; Migita Nakano et Hashimoto (1953) ; Thimann (1957), etc.

(3) Creighton et Hibbert (1944 *a*), Bland (1949), Stone et Blundell (1951), Towers (1951), Lindberg et Theander (1952).

lignées de Monocotylédones et de quelques Gymnospermes, est pratiquement absent chez les Dicotylédones (1). Les biosystématiciens concluent justement que la lignine, constituée de manière identique dans toutes les plantes d'un même groupe, est une substance hautement conservatrice dans l'évolution.

b) *Autres constituants du tissu ligneux :*

Les tissus ligneux, en dehors du complexe lignifiant, ont d'autres constituants qui ont permis de distinguer le bois des Gymnospermes (généralement qualifié de bois tendre) et celui des Angiospermes (ou bois dur). Cette nomenclature vulgaire ne repose en fait sur aucune donnée chimique précise.

Les tissus lignifiés d'Angiospermes possèdent plus d'*acide acétique* (Dore, 1919, 1920 ; Bertrand et Brooks, 1941) et plus de *matières pectiques* (Samec et Klemen, 1931 ; Anderson E., 1936 *a* et *b*, 1937 ; Anderson E. et ses coll., 1931, 1934, 1937, 1938) que ceux des Gymnospermes.

Sous les noms génériques d'*hexosanes* et de *pentosanes*, on groupe des polysaccharides qui permettent également de différencier les tissus ligneux de ces deux groupes de Phanérogames. En effet, si les bois d'Angiospermes donnent, par hydrolyse, plus de rhamnose que ceux des Gymnospermes, ils contiennent, par contre, moins de galactanes (Roudier, 1954 *a* et *b*). Les polysaccharides, constituants secondaires des bois, comprennent outre les rhamnanes et les galactanes, des mannanes et des xylanes qui ont depuis longtemps retenu l'attention des chercheurs. En effet, en reprenant l'étude de la substance gommeuse retirée du bois par Poumarède et Figuier (1846) à l'aide de la lessive de soude, Thomsen a observé que « le pin et le sapin, contrairement à ce qui arrive avec le bouleau, le hêtre, le chêne et quelques autres arbres, ne fournissent que des quantités insignifiantes de gomme de bois ». Schuppe (1882) fait la même constatation. Cette remarque est, encore plus tard, confirmée par Koch (1886, 1887, 1907) et même étendue par cet auteur à deux autres Conifères, l'if et le genévrier. Ces observations sont presque passées inaperçues, aussi Gabriel Bertrand (1892, 1899, 1900) est souvent reconnu comme l'auteur de cette distinction fondamentale entre les bois des Angiospermes et des Gymnospermes et de la présence, chez ces derniers, d'autres polysaccharides : les mannanes qui suppléent les xylanes. Malgré toutes ces observations, si les teneurs des bois en mannanes et pentosanes ont souvent été déterminées, les dosages n'ont jamais été faits de façon systématique et les chiffres obtenus n'ont pas été utilisés jusqu'ici comme critères taxonomiques.

---

(1) On trouve dans des ouvrages comme celui de Thimann, par exemple, un groupement de ces résultats (valeurs des rapports S/V, teneurs en aldéhyde parahydroxybenzoïque) pour la plupart des plantes étudiées.

III. - BUT DU TRAVAIL ET CHOIX DES CRITÈRES

Il était justifié de penser que, pour résoudre quelques grands problèmes taxonomiques et phylogénétiques d'ordre général : origine et phylogénie des Monocotylédones, mono ou polyphylétisme des Dicotylédones et des Gymnospermes, état archaïque ou régressé des organes floraux des Apétales, place systématique des Ephédracées et des Préphanérogames, il faudrait étudier les substances chimiques les plus généralement répandues chez les végétaux et non des produits exceptionnels du métabolisme. L'étude des tissus ligneux et de leur composition paraissait la mieux appropriée et ceci pour plusieurs raisons.

a) La structure des bois est incontestablement mieux conservée dans l'évolution que celle de la fleur, puisque la première est identique dans toutes les espèces d'un même genre, tandis que la seconde est un critère spécifique.

b) Il était intéressant d'étudier chimiquement des tissus ayant, dans toutes les plantes, un même rôle physiologique.

c) Il convenait d'aborder l'étude des tissus ligneux du point de vue taxonomique autrement que par le test de MAULE.

d) L'importante différence qui existe entre Gymnospermes et Angiospermes n'apparaît pas seulement, comme on vient de le voir dans le paragraphe précédent, dans leur morphologie et dans leur structure mais encore dans la composition chimique de leur tissu ligneux, et, en particulier, dans la composition polysaccharidique de ce tissu. Ce point méritait particulièrement d'être étudié.

Je me suis attachée à rechercher chez les plantes vasculaires deux sortes de polysaccharides : les mannanes et les pentosanes (formés en majeure partie de xylane). En amorçant ce travail, j'avais examiné les bois de quelques Angiospermes archaïques (ORCEL, 1958 *a*) et de quelques Préphanérogames (ORCEL, 1958 *b*). Par la suite, j'ai étendu ce travail à un plus grand nombre d'espèces, appartenant à des groupes variés de manière à contribuer, par l'étude de caractères biochimiques, à la connaissance de leurs affinités systématiques (1).

(1) Il faut souligner, que chez les Cryptogames vasculaires ou les Monocotylédones, il est difficile d'isoler les tissus ligneux (au sens strict du mot) des autres tissus, sauf bien entendu, ceux qu'il est facile d'enlever Je ne considère pas comme absolument négligeable l'erreur ainsi introduite et, je compte, dans un travail ultérieur, essayer de préciser son importance, bien que les parois cellulosiques ne représentent qu'une masse très faible de l'ensemble. Aussi, dans cette première étape, suivant l'exemple de tous les chercheurs, qui depuis G. BERTRAND, s'occupent de ces questions, j'ai considéré cette approximation comme satisfaisante.

IV. - DÉFINITION DES PRODUITS ANALYSES

L'examen des membranes cellulaires du tissu ligneux présente un intérêt à la fois chimique et physiologique. Pourtant, malgré de nombreuses recherches sur la composition chimique immédiate du bois et des tissus végétaux dont Braconnot (1819), Frémy (1856 *a* et *b*, 1876, 1877), Frémy et Terreil (1868), Frémy et Urbain (1881, 1882, 1885), Maudet (1873), Hébert (1890, 1892) ont été les initiateurs, on est encore assez mal renseigné sur le nombre, la nature, la genèse et le mode d'association des différents constituants des tissus ligneux. Je tenterai, cependant, de situer et de définir les produits que j'ai étudiés.

Les constituants communs des bois comprennent deux substances principales : la lignine et la cellulose, auxquelles s'ajoutent les hémicelluloses, les polysaccharides et les pectines.

La lignine, dont la structure précise n'est pas toujours bien connue, et la cellulose ont, comme je l'ai mentionné plus haut, suscité de nombreuses recherches. Il en est de même des pectines et des hémicelluloses (terme imaginé par Schulze 1889, 1891, 1892) pour désigner les substances extraites des divers tissus végétaux par des solutions alcalines étendues). Les polysaccharides des bois sont les substances, autres que la cellulose, qui donnent naissance par hydrolyse acide à des sucres simples. Nous exceptons bien entendu ici, dans cette étude, les substances telles que l'amidon et les gommes qui ne constituent pas la paroi cellulaire. Ces polysaccharides représentent des molécules complexes, plus ou moins facilement dédoublables. On les classe en hexosanes et pentosanes d'après la nature des monoses qu'ils donnent à l'hydrolyse.

Ne pouvant étudier, simultanément tous les polysaccharides des bois, j'ai repris, pour commencer, les études de Bertrand et je me suis intéressée aux mannanes et aux pentosanes. D'après certains auteurs, ces polysaccharides seraient de simples produits d'incrustation des membranes cellulaires (Thomsen, Fromherz, 1906, 1907 ; Heuser, 1921 ; Angell, Norris et Resch, 1936). Pour d'autres (Van Ketel, 1897 ; Lenze, Pleus et Muller, 1921 ; Hagglund et Klingstedt, 1924, 1925, 1928 ; Anderson et Kinsman, Bertrand et Brooks, 1942) les pentosanes seraient chimiquement liés à la cellulose. Pour d'autres enfin (Nowotnowna, 1936 ; Guille-

MONAT, 1942), les mannanes, aussi bien que les pentosanes, seraient intimement associées à la cellulose. Je ne discuterai pas ces points de vue, puisque mes recherches se sont bornées à comparer les teneurs de divers bois en certains de ces constituants.

Mannanes et pentosanes sont très répandus dans le règne végétal. Il convient de mentionner les circonstances de leurs découvertes, les méthodes qui ont permis de les isoler et de les localiser en dehors des tissus ligneux.

1° Les mannanes

Ils se rencontrent fréquemment comme substances de réserve : en 1882, MÜNTZ retira de la graine de luzerne une gomme spéciale qui lui donnait par hydrolyse du galactose et un sucre qu'il ne put ni isoler ni déterminer. Ce sucre n'était autre que du mannose, encore inconnu à l'époque de ces recherches. REISS, en 1889, étudia chimiquement des graines par la méthode hydrolytique de BRACONNOT : il obtint un sucre réducteur qu'il appela séminose. C'était en réalité du mannose, antérieurement découvert par FISCHER et HIRSCHBERGER (1888 *a* et *b*), dans les produits d'oxydation de la mannite.

On a recherché les mannanes dans les composants cellulaires et comme matières incrustantes des tissus ligneux. La structure de certains mannanes est bien connue mais, à cause de la complexité de leur molécule et de la diversité de leur répartition, ils ne sont pas toujours définis avec précision.

Le mannose a été dosé dans les graines de beaucoup de plantes (1).

---

(1) Palmiers, en particulier *Phytelephas macrocarpa :* FISCHER et HIRSCHBERGER, REISS, BOURQUELOT et HERISSEY (1901, 1903), LIENAR (1902), GATIN (1904), HUDSON et SAWYER (1917), HORTON (1922), PATTERSON (1923), LUDKE (1927), SUBRAMANYAN, BAINS et coll. (1956).

Fève de Saint-Ignace et noix vomique : BOURQUELOT et LAURENT (1900).

Caryopses de Graminées : EFFRONT (1897) ; de Liliacées : DUBAT (1901), DUBUT (1902), PETERS (1902), CASTORO (1907), CAKE-BARTLETT (1922) ; d'*Aucuba japonica :* CHAMPENOIS (1901) ; de caroubier et diverses légumineuses : BOURQUELOT et HERISSEY (1899), GORET (1901), LEW et GORTNER (1943) ; de *Diospyros Kaki :* ISHI (1904) ; de café, d'Ombellifères, etc. [*voir travaux de :* FLATAU et LABBÉ (1898), MAURENBRECHER et TOLLENS (1908), SCHULZE et GODET (1910), LA FORGE (1918), LIPPMANN (1922), IRVINE et HIRST (1924), JONES (1950), ROUDIER et ORILLAD (1950), HAZASHI et TAKEUCHI (1955).]

Gommes de bois : STONE (1890), GRÜSS (1896), TANRET (1902), ROBINSON (1907), OBATON (1929), HIRST et JONES (1938), HIRST, JONES et WOODS (1947), SMITH (1948), Mac ILROY (1951).

Racines : HERISSEY (1900, 1902, 1903), TSUJI et KINHOSITA (1904), TAKAHASHI (1930).

Algues : MANSKE (1931), Ho et HSIU (1952), DUNCAN, MANNERS et GROSS (1956).

Lichens et Hépatiques : MÜLLER (1906).

Champignons et micro-organismes : BOURQUELOT (de 1889 à 1893) ; MEIGEN et SPRENG (1908) ; ZELLNER (1916) ; DAOUD et LING (1931) ; HAWORTH, HEAT et PEAT (1941) ; TREVELYAN et HARRISSON (1952).

Dans les tissus ligneux, seuls envisagés dans cet ouvrage, les mannanes entrent comme composants des parois cellulaires.

La présence de ces polysaccharides a été démontrée par de nombreux auteurs dans les liqueurs sulfitiques de bois de Conifères (1). Les recherches analytiques de BERTRAND (1899, 1900), de BERTRAND et BROOKS (1936 *a* et *b*), à l'aide de nombreuses déterminations quantitatives, ont montré que les mannanes sont très répandus et caractéristiques des tissus ligneux des Gymnospermes.

De nombreux chercheurs ont isolé également les mannanes des bois (2). Souvent, ces études ont été faites dans des buts industriels. La présence de mannanes dans les bois employés dans la fabrication du papier lui confère une plus grande résistance. Par ailleurs, les Américains et les Allemands ont exploité industriellement les propriétés fermentescibles du mannose pour fabriquer de l'éthanol à partir du bois.

2° Les pentosanes

Ce sont des polysaccharides largement représentés chez les plantes. Ils fournissent des pentoses à l'hydrolyse et sont formés d'arabanes et de xylanes. On les trouve dans les parois cellulaires : les arabanes dans les parois primaires, les xylanes dans les parois secondaires. Leur poids moléculaire et leur degré de polymérisation ont été étudiés par HUSEMAN (1940).

On a quelquefois supposé que la formation des pentosanes dans les membranes cellulaires, pouvait provenir de polysaccharides en C6, par exemple des mannanes entre autres. Par oxydation, chaque molécule donnerait un polyuronide intermédiaire, décarboxylé par la suite. On ne peut expliquer la formation des pentosanes par un mécanisme similaire, particulièrement à cause de la liaison de l'arabane aux pectines. Il faut plutôt admettre que les arabanes et les xylanes sont polymérisés à partir de pentoses correspondants phosphorylés. Les enzymes de dégradation des pentoses ne

---

(1) TOLLENS et coll. (1889, 1890, 1892 *a* et *b*) ; PRINGSHEIM (1922) ; HAGGLUND et KLINGSTEDT (1924, 1925) ; HESS et LÜDTKE (1928) ; SAEMAN, BUBL et HARRIS (1945) ; HALL et LESTER (1948) ; GUCHI et WADA (1951) ; SUNDMAN, SAARMIO et GUSTAFSSON (1951) ; LEA (1954).

(2) KOCH (1887, 1903, 1907), BUSSEY (1902), STORER et BUSSEY (1902), KIMOTO (1902), PRINGSHEIM (1912), SCHORGER (1917), HAGGLUND (1917), KANIG et BECKER (1919), DORE (1920), MÜLLER (1921), PRINGSHEIM et SEIFERT (1922), HEUSER et DAMMEL (1923, 1924, 1925), PATTERSON, SHERRARD et FROEHLKE (1923), SHERRARD et BLANCO (1923 *a*, *b*, *c*, *d*), NOWOTNOWNA, WISE et RATLIFF (1947), WISE (1948), WISE, RATLIFF et BROWNING (1948), ROUDIER et EBERHARD (1952 *a* et *b*, 1953), MORIZE (1953), etc.

sont pas toujours bien connues (Ehrenstein, 1926 ; Bywater Hirst et Peat, 1937 ; Thomas B., 1945 *a* et *b* ; Summer et Somers, 1947). Les polysaccharides sont surtout représentés chez les végétaux par des xylanes (25 % du poids total des polysaccharides dans les bois durs et la presque totalité dans les tiges des plantes herbacées, d'après Schulze, Steiger et Maxwell, 1890). Elles sont presque entièrement formées d'unités de D-xylose. Les végétaux renferment plusieurs types de xylanes, les unes à molécules linéaires, les autres plus ou moins ramifiées, d'autres encore, plus rares, combinées à une ou plusieurs molécules de L-arabinose ou d'acide D-glucuronique.

On a recherché les pentosanes dans les bois durs, les bois mous et leurs écorces (1), dans les bambous (Komatsu et Shigeru, 1927 ; Oguri et Sutezo, 1931), dans les déchets d'agriculture comme les pailles, les épis de maïs, la bagasse, le son (2), dans les moëlles des tiges (Browe et Tollens, 1904), dans les fruits et les graines (de Chalmot, 1894 ; Seillère, 1909 ; Chanda, Hirst et Percival, 1951 ; Hale, 1953), dans les algues (Sauvageau-Deniges, 1922 ; Barry et Dillon, 1940), dans les gommes et les mucilages végétaux (O'Sullivan, 1909 ; Hilger, 1905 ; Tollens, 1909 ; Tottingham, Roberts, Lepkovsky, 1921), dans les alcaloïdes végétaux (Tanret, 1905 ; Goris et Vischniac, 1920).

---

(1) Wheeler et Tollens (1889 *a*, *b*, *c*) ; Mahood et Cable (1922) ; Ritter et Fleck (1922, 1923) ; O'Dwyer (1924, 1927, 1931, 1936) ; Gierisch (1926) ; Gaumann (1927) ; Preece (1931) ; Iddles et Robbins (1933) ; Bertrand et Brooks (1941) ; Anderson A.B. (1944) ; Lewis, Brauns, Buchanan et Kurth (1944) ; Brissaud (1947) ; Leclerq (1950) ; Gustafsson, Ollinmaa et Saarnio (1952) ; Jones et Wise (1952) ; Kurth-Tokos (1953) ; Morize, Gorrod et Jones (1954), etc.

(2) Pallas (1844) ; Gudkow (1870) ; Hebert (1890) ; de Chalmot et Tollens (1891) ; Steiger et Schulze (1891) ; Stone et Lotz (1891) ; de Chalmot (1893 *a*, *b*, *c*, 1894) ; Stone et Test (1893) ; Istrati et Oettinger (1899) ; Salkowski (1902) ; Hudson et Hardin (1917, 1918) ; Monroe (1919) ; Ling et Nanji (1921, 1923) ; Brown et Elton (1932) ; Reynolds Osburn et Werkman (1933) ; Bertrand et Brooks (1937 *a*, *b*, 1938) ; Hallsworth (1939) ; Weihe et Phillips (1942, 1947) ; Hemmi et Tomoeda (1944), Delga (1947) ; Odincovs et Kirickaja (1949) ; Yundt (1949, 1951) ; Ramamurti (1950) ; Adams et Castagne (1951) ; Miziguchi et Ohashi (1951) ; Roudier (1953, 1954 *a*, *b*) ; Ehrenthal, Montgomery et Smith (1954).

V. - PLAN DU MÉMOIRE

L'étude de la répartition des polysaccharides que je viens de définir fait l'objet du présent mémoire. Dans le deuxième chapitre, qui suit cet historique, je décrirai et critiquerai les techniques chimiques employées. Dans le troisième, j'exposerai les résultats obtenus. Enfin, dans le quatrième et dernier chapitre, je discuterai la valeur de cette étude et les conclusions chimiques et botaniques qui s'imposent.

CHAPITRE DEUXIEME

EXPOSÉ ET CRITIQUE DES TECHNIQUES CHIMIQUES EMPLOYÉES

I. - ÉCHANTILLONNAGE DES BOIS

Il est essentiel, pour l'analyse quantitative, que le bois soit échantillonné soigneusement et de qualité rigoureusement constante. Pour que les résultats obtenus soient comparables, il est nécessaire d'examiner des échantillons prélevés toujours à la même époque de l'année. J'ai pensé également au début de ce travail que la composition polysaccharidique du tissu ligneux d'un même individu pourrait varier suivant l'organe étudié et l'âge de cet organe. Aussi, ai-je pris quelques soins dans le choix du matériel.

1° Époque de la récolte

Elle doit être précisée : la composition du bois — tissu hétérogène — varie suivant qu'il s'agit d'un bois de printemps ou d'été. D'après certains auteurs (Wise, 1944), au printemps, le bois d'aubier est plus riche en sucre qu'en été. Malgré la diversité des provenances, j'ai pu obtenir, en sollicitant les envois d'échantillons, que les bois reçus à date fixe de l'extérieur soient toujours récoltés entre fin septembre et début décembre. C'est également à cette époque de l'année que j'ai pratiqué mes récoltes dans la région. Les échantillons, en provenance de La Réunion, ont été prélevés entre fin mars et début juin. J'ai donc travaillé exclusivement sur des bois d'automne.

2° Partie de la plante dans laquelle on prélève l'échantillon

Cette question peut avoir son importance. Wise a montré que les résultats des dosages sont influencés par la position de l'échantillon dans la plante. D'après Bertrand (1942) et Bertrand et Brooks (1936 *b*), les branches sont plus riches que le tronc en glucides facilement hydrolysables, ceci aussi bien chez les Gymnospermes que chez les Angiospermes.

Il m'était difficile, vu le grand nombre de genres de bois étudiés, de recevoir des jardins botaniques des sections de troncs ou même des branches de diamètre déterminé, j'ai donc employé des branches dont le diamètre variait de 1,5 cm à 5 cm.

Pour certains auteurs, la composition en polysaccharides varie également s'il s'agit d'un bois de cœur ou d'un bois d'aubier (Thomsen, Schorger, 1917; Wise, 1944; Bonner).

Sur ce sujet, les chercheurs ne sont pas tous d'accord. Bertrand (1900), Lenze, Pleus et Müller, Ritter et Fleck (1923), Dore (1926), Wieterlack (1931) pensent que si l'analyse n'est pas toujours la même pour le bois d'aubier que pour celui du cœur, elle est très peu différente pour les polysaccharides. Anderson A.B. (1944) trouve « qu'il n'y a pas de différences marquées entre la teneur en pentosanes du cœur et celle de l'aubier ». Pour éliminer ces facteurs possibles d'imprécision, j'ai travaillé sur des sections complètes de branches. (Je démontrerai plus loin la faible importance de cette question.)

3° L'âge du bois

L'effet de l'âge sur la composition chimique des bois a été étudié par Paty (1927), Isenberg (1936), Schwalbe et Sartaniya (1938), Hagglund (1951). Je montrerai plus loin que son influence est négligeable sur les teneurs en polysaccharides et ne tiendrai pas compte de ce facteur. La teneur totale en pentosanes diminue avec l'âge mais ce fait n'est ni général ni toujours appréciable.

4° Uniformité de l'échantillon

Pour ne pas étudier de bois défectueux ou altérés, j'ai éliminé de mes échantillons les nœuds et les zones pourries.

5° Détermination des espèces

La détermination exacte des espèces a été obligeamment effectuée par le personnel des jardins botaniques. Il m'était impossible de le faire moi-même, ne recevant que des fragments de branches. Les résultats auxquels je suis arrivée confirment parfaitement ces déterminations.

6° Analyse de bois enfouis

Les dosages de mannanes et de pentosanes, effectués dans des tissus ligneux d'espèces éteintes donneraient de précieux renseignements à la taxonomie et à la phylogénie. Gortner (1938) a dosé des pentosanes dans des bois glaciaires et préglaciaires, non fossilisés, Mitchell et Ritter (1934) ont fait des analyses similaires sur des espèces du Miocène. D'après leurs travaux, les pentosanes montreraient une stabilité remarquable, après 700 000 ou 1 000 000 d'années, on retrouverait 9 à 10 % des pentosanes d'origine. J'ai pensé que les pourcentages des polyholosides conservés sont modifiés après la mort de la plante et ne peuvent être pris en considération. Je n'ai donc pas jugé utile de compléter mon travail par l'étude d'espèces disparues.

II. - PRÉPARATION DES BOIS POUR LES ANALYSES CHIMIQUES

La préparation du bois, en vue de son analyse chimique, est une opération délicate. Pour analyser un bois, on pratique le plus souvent des tests conventionnels en appelant lignine, cellulose, pentosanes ou mannanes l'ensemble des produits à doser. Pour que les résultats soient comparables, il importe que les modes de préparation soient rigoureusement établis : écorçage, réduction en sciure, détermination de la taille des particules à analyser, méthode de séchage, traitement préalable par l'eau ou un solvant.

1° Écorçage et séchage préalables

Pour chaque analyse, les matériaux, dès leur réception, sont séchés simplement à l'air dans le laboratoire. Au bout de quatre semaines, ils sont coupés en morceaux de quinze centimètres de long environ pour les branches moyennes et en rondelles de cinq centimètres pour les troncs et les grosses branches. On complète cette dessiccation à l'air pendant une semaine encore, puis on enlève très soigneusement les écorces (Bertrand et Brooks, 1936 *b*).

2° Réduction en sciure de l'échantillon

Réduire l'échantillon en sciure fine est, à mon avis, le meilleur procédé pour obtenir de bonnes analyses. Certains chercheurs, dont j'ai repris les méthodes d'analyse, ont travaillé sur de la sciure : Parsons (1880), Dean et Tower (1907), Dieber et Walter (1914), Johnsen et Hovey (1918), Dore (1919), Mahood et Cable, Campbell et Booth, Bertrand et Brooks (1936 *b*), Wise (1944), Leclercq, Roudier (1952), Morize. J'ai donc râpé à la main les échantillons. Les rondelles de troncs étaient attaquées latéralement. Les morceaux de branches, moins larges, ont été râpés transversalement. Les tiges fines, les feuilles, les rachis, les petites racines, ont été traités par la vieille méthode de Parsons : les échantillons, séchés à l'air, sont réduits en une farine de

grosseur analogue à celle des râpures, dans un mortier de fer. D'autres méthodes de préparation ont été recommandées par les auteurs. Schorger (1917), Cross et Bevan (1885) préconisent des copeaux. Cette méthode m'a semblé défectueuse parce que la sciure est plus facilement attaquée que les copeaux. D'autre part, elle aurait nécessité un appareil débitant des copeaux d'épaisseur rigoureusement constante.

3° Taille des particules à analyser

La grosseur des particules de bois préparées pour l'analyse chimique a fait l'objet de nombreuses études dans différents pays et la question n'est pas résolue. Pour pouvoir comparer sans réserve les résultats des analyses, il faudrait opérer sur des sciures dont la grosseur est constante et uniforme. Il est impossible de le réaliser avec des échantillons de dureté variable.

Parsons prend tout ce qui passe au tamis de 80 ou 100 mailles par pouce. Morize prend la sciure passée entre les tamis de 40 et 80 mailles. *La Conférence Périodique de la Cellulose* (1950) recommande de la rapure faite à la main et tamisée entre 20 et 60. Dore (1926) prend des échantillons passés au tamis de mailles de 2 mm. J'ai pensé qu'une normalisation trop poussée risquait de devenir une source importante d'erreurs. La fraction isolée par tamisage ne correspond pas à un échantillon moyen, puisque, plus fine, elle provient des parties les plus dures. Je me suis donc bornée à éliminer de mes rapures faites à la main, les éclats et les petits copeaux dont la taille était sensiblement supérieure au diamètre moyen des autres. De plus, comme le remarquent divers auteurs (*Conférence Périodique de la Cellulose*, Roudier, 1952) la grosseur des particules ne modifie que les résultats concernant les extractions par l'eau ou par le mélange alcool-benzène, les dosages de lignine et de cellulose ; elle n'affecte pas les dosages de polysaccharides. Notons enfin, et c'est là l'essentiel, que les écarts dus à la méthode employée pour préparer la sciure sont, dans tous les cas, très inférieurs à la dispersion des résultats analytiques entre individus d'un même genre ou d'une même espèce.

4° Séchage de l'échantillon

Pour que les résultats soient comparables, le séchage doit nécessairement être pratiqué dans des conditions rigoureusement identiques et poussé au maximum. Il s'agit là d'une

opération délicate et les techniques ont été largement controversées.

Les publications de Campbell et Booth ont attiré l'attention sur les échanges chimiques qui ont lieu dans le bois au cours du séchage selon les différentes méthodes, échanges qui portent surtout sur les complexes libérant du furfurol, c'est-à-dire les pentosanes. Les bois mous se décomposeraient moins vite que les bois durs, à cause de leur teneur moindre en ces polyholosides qui sont très facilement hydrolysables (Dore, 1926) (1).

On peut utiliser les propriétés thermiques des courants à haute fréquence (Brunet et Laurent, 1945), on peut également employer des solvants volatils (Bateman et Beglingers, 1929 ; Wirka, 1924). C'est une méthode pratique, mais j'ai dû la rejeter, car elle entraîne des erreurs importantes avec les bois des résineux. La distillation à sec (Wirka, Chopin, 1939) est également à rejeter car, à la fin de l'émission de l'eau, il se produit un début de distillation pyrogénée. Wirka emploie un hygromètre à bois et Maquenne (1905) une méthode de séchage dans un courant d'air sec. Le séchage sous vide est beaucoup plus long et jamais aussi complet. Schwalbe (1907), Sieber et Walter (1914) déconseillent un séchage à 105° qui provoque un racornissement de la fibre et la rend plus résistante à l'action des réactifs. Cependant, divers auteurs (Renker, 1913 ; Dore ; Wise) n'observent pas ce phénomène et Leclercq trouve que cette forme de séchage n'a pas d'influence sensible sur les résultats de l'hydrolyse. La plupart des auteurs, qui utilisent pour le séchage une méthode de chauffage à pression ordinaire, sont d'accord pour trouver que c'est l'étuve électrique qui affecte le moins les résultats et donne les valeurs d'analyses les plus élevées (Dore, Campbell et Booth, Bertrand et Brooks, 1936 *b*, Bathurst et Allison, 1948, etc.).

J'avais, en définitive, à choisir entre le séchage sous vide et le séchage à l'étuve. J'ai rejeté la première méthode qui est assez longue et incomplète. Pour éviter un début d'hydrolyse et une dégradation des pentosanes au cours du séchage, j'ai porté à l'étuve des sciures déjà séchées à l'air pendant deux semaines à la température du laboratoire (séchage supplémentaire après pulvérisation). Je disposais d'une étuve électrique réglée à une température variant de 103 à 105° C. (1).

Il est évidemment difficile d'accélérer le séchage sans modifier l'hydratation et j'ai conventionnellement adopté pour tous mes échantillons une durée standard de séchage de 16 heures (Campbell et Booth). Vers la seizième heure, l'échantillon demeure un certain laps de temps à poids constant, puis ce poids diminue par dégagement de l'eau de constitution. Il faut donc veiller à ne pas prolonger le temps de chauffage au-delà de ces limites.

Cette standardisation du mode opératoire m'a parue suffisante, puisqu'il ne s'agissait pas pour moi de mesurer

---

(1) Les différentes méthodes de séchage des bois ont été encore étudiées par Berthelot (1904 *a*, *b*), Nagasawa et Magari (1928), O'Dwyer (1931), Scurti (1947).

(2) Méthode employée par Schwalbe, Renker Schorger (1917), Dore, Bray (1928), Bertrand et Brooks, Wise, Leclercq.

l'humidité en valeur absolue, mais d'opérer sur des échantillons séchés de manière identique.

Le bois sec étant très hygroscopique, les pesées ont été effectuées en flacons bouchés.

5° Extraction préalable par l'eau ou par un solvant

Pour des raisons que je développerai ci-dessous, j'ai renoncé à pratiquer des extractions préalables par l'eau ou par les solvants organiques, et j'ai opéré seulement sur des bois bruts. La concentration de l'extrait à l'eau est très variable, elle dépend de la durée du stockage des bois. Celui-ci est extrêmement variable par suite de l'étalement sur plusieurs semaines des dosages des bois provenant d'une même récolte.

Bertrand et Brooks (1936 *b*) travaillent sur des bois déjà extraits à l'eau pour éliminer les substances réductrices (sucre, phénols) qui empêchent d'évaluer correctement le pouvoir réducteur des hydrolysats. Pour ma part, ayant employé des méthodes de dosages de mannanes et de pentosanes différentes des leurs, les substances réductrices n'ont pas entravé mes opérations.

On reproche à l'extraction aqueuse d'entraîner souvent un début d'hydrolyse des pentosanes, très facilement extractibles (Heuser), et même des mannanes (Kurth et Tokos). Klason et Fagerlind (1920) pensent que les traitements préalables éliminent, par dissolution, des quantités notables de pentosanes et, de ce fait, que la substance squelettique ne représente plus la totalité des hydrates de carbone du bois. Ces observations justifient l'hydrolyse par vapeur d'eau préconisée notamment par Hall et Lester. L'extraction préalable par solvants organiques élimine certains constituants qui gênent les dosages de lignine et de cellulose. Elle permet aussi d'évaluer la quantité de matière extractible par le solvant choisi. La quantité d'extrait ainsi obtenue est fortement influencée, ici aussi, par le temps écoulé entre l'abattage et l'analyse du bois au laboratoire (Chastaignet, 1948 ; Morize), et par l'âge de l'échantillon (Wieterlack, 1931). D'une façon générale, Chastaignet montre qu'il existe peu de concordances dans les résultats de dosages précédés d'une extraction par solvants : les copeaux donnent généralement plus d'extrait que la sciure, sauf chez les bois de sapin et d'épicéa. Pour certains bois tropicaux, l'extraction atteint jusqu'à 20 % du poids de l'échantillon. D'autre part, comme le démontrent Campbell et Bramford, les résines, les cires et les graisses ainsi enlevées n'assurent qu'une protection très peu marquée sur les constituants de la paroi cellulaire vis-à-vis des agents hydrolysants.

Toutes ces raisons m'ont conduite à doser mannanes et pentosanes sur des bois qui n'ont pas subi d'extraction par l'eau ou par les solvants organiques (1).

6° Résumé de la préparation des bois pour l'analyse

Les travaux ont porté sur l'analyse de bois d'automne, généralement déterminés par le soin des jardins botaniques, et dont l'âge n'est pas exactement connu. Le diamètre des branches varie entre 1,5 et 5 cm.

Après séchage de cinq semaines à l'air du laboratoire, les fragments sont coupés en morceaux de 15 cm de long environ (branches de taille petite ou moyenne) ou en rondelles de 5 cm d'épaisseur (troncs et branches de grosse taille). Nœuds et tissus décomposés sont soigneusement éliminés au bout de la quatrième semaine. Puis les écorces sont enlevées et le bois rapé à la main. Les échantillons souples (petites racines, tiges fines, feuilles, rachis) sont battus dans un mortier en fer. La sciure n'est pas tamisée mais seulement débarrassée des éclats et des petits copeaux. Après une semaine de séchage à l'air, elle est déshydratée de manière ménagée à l'étuve entre 103 et 105° C. pendant 16 heures. Les sciures sont pesées en tube fermé, puis immédiatement analysées sans extraction préalable.

(1) De nombreux auteurs ont aussi omis ces extractions préalables : Arnould (1854) ; Hebert, de Chalmot et Tollens (1891) ; Günther, de Chalmot et Tollens (1891) ; Stone (1892, 1897) ; Flint et Tollens (1893) ; Salkowski, Schorger, Dore, Pervier et Gortner (1923) ; Schmidt, Geisler et Ardnt (1923) ; Sherrard et Blanco, O'Dwyer (1924, 1927, 1931) ; Nowotnowna, Anderson A.B., Lewis, Brauns, Buchanan et Kurth (1944) ; Wise (1944).

III. - DOSAGE DES MANNANES DANS LES TISSUS LIGNEUX

Le dosage des mannanes s'effectue en plusieurs phases : libération du mannose par hydrolyse des bois, neutralisation et concentration des hydrolysats, dosage du mannose dans ces hydrolysats concentrés.

1° Hydrolyse des mannanes

a) *Généralités*

Les mannanes sont des hydrates de carbone complexes à haut poids moléculaire. Je les considérerai comme provenant théoriquement de la condensation de n molécules d'hexoses, la liaison de l'une à l'autre de ces molécules se faisant par élimination d'une molécule d'eau pour l'ensemble des deux.

$$n\ C6\ H12\ 06 \rightleftarrows n\ (C6\ H10\ 05) + n\ H2\ 0$$

Par une hydrolyse appropriée, on peut libérer presque complètement le sucre simple — le mannose — et le doser. Sur cette méthode est basé le dosage du mannose contenu dans la portion cellulosique d'un fragment végétal. Les mannanes sont hydrolysés différemment par les acides étendus et bouillants. Certains d'entre eux ne sont saccharifiés que sous l'influence des acides concentrés. Ainsi, la présence de mannanes dans les bois mous n'a jamais été mise en question tandis qu'elle est moins certaine dans les bois durs. Les mannanes n'ont pas été trouvés par Schorger dans l'érable à sucre, le bouleau, le frêne et le tremble, ni par Heuser et Brotz (1925) dans *Populus tremula*. Cependant, Fromherz, puis Koch avaient auparavant signalé sa présence dans ce dernier. Plus récemment, on n'en a pas trouvé trace dans le tremble (Thomas), ni dans *Quercus aquifolia* (Dore, 1920). Cependant, Storer et Bussey trouvent que les bois durs renferment des mannanes et les Japonais Nishida, Hamashima et Fukai (1935) en décèlent de petites quantités dans tous les bois durs examinés. Les analyses de O'Dwyer (1924) sur le chêne blanc sont également positives. On peut conclure de ces données bibliographiques que l'absence de mannanes constatée dans certains tissus ligneux d'Angiospermes, doit être attribuée aux défauts des méthodes de dosage qui ne s'appliquent pas à toutes les catégories de mannanes.

b) *Différentes méthodes :*

L'extraction des sucres simples par les acides minéraux a fait pendant très longtemps l'objet de nombreuses recherches. Braconnot, en 1819, obtint pour la première fois du glucose en traitant des bois par de l'acide sulfurique concentré. Helsens (1855) a suggéré une variante à cette méthode, en hydrolysant avec de l'acide sulfurique à 3 ou 10 % sous pression à 200° C. On essaya par la suite de nombreux acides : Clark (1880), Dangeville (1880), Willstatter et Zechmeister (1913) utilisèrent l'acide chlorhydrique concentré ; Luers (1938), Freudenberg et Cadenback (1933) l'acide fluorhydrique. L'acide phosphorique fut employé par Schoen (1936) et ses coll., l'acide formique par Solechnick (1935). D'autres chercheurs ont préféré soit l'acide sulfurique dilué (Melsens, 1855 ; Simonsen, 1898 ; Kressmann, 1922 ; Bertrand et Brooks, 1936 *a*, 1938), soit l'acide chlorhydrique (Payen, Hébert, Schulze, Steiger et Maxwell, Bertrand, 1899, Dore, Lenze et Pleus, Wise, Ratliff et Browning, Bonner). L'acide phosphorique (Sherrard et Gauger 1923, Mirlis et Gorokholinskaya, 1934), l'acide sulfureux (Classen 1899 et 1901, Ewen et Tomlinson, 1904 et 1909), l'acide naphtalène sulfonique (Sherrard et Gauger) et d'autres acides organiques ont été employés. Beaucoup de méthodes, comme le procédé Bergius à l'acide chlorhydrique concentré et celui de Scholler à l'acide sulfurique dilué, ont eu leur application industrielle. Les méthodes d'hydrolyse alcaline comme celles de Lenze, Pleus et Müller, Horton, donnent une hydrolyse incomplète (Heuser et Dammel, 1925). Quant aux méthodes biologiques (hydrolyse bactérienne), si elles font leurs preuves dans certaines études de laboratoires (Hall et Lester), elles ne sont pas utilisées fréquemment.

En résumé, les méthodes d'hydrolyse libérant le mannose et permettant le dosage des mannanes peuvent être rangées en deux groupes principaux :

Hydrolyse totale des polysaccharides (cellulose comprise) par traitement à froid par l'acide sulfurique à 72 %, suivie d'une dilution et d'une ébullition de plusieurs heures du liquide obtenu (méthode de Hagglund et méthodes voisines).

Hydrolyse partielle de la matière végétale par un acide dilué, acide chlorhydrique à 5 % généralement. Dans ces conditions, les mannanes, les xylanes, etc., sont hydrolysés plus ou moins complètement, mais la cellulose est peu touchée (méthode de Gabriel Bertrand et méthodes en dérivant). Ainsi, l'attaque des mannanes étant plus rapide, la cellulose, à chaîne plus longue, n'est pas hydrolysée. Cette méthode, laissant la cellulose pratiquement intacte, évite les causes

d'erreurs entraînées par la présence du glucose (Roudier et Eberhard 1950 *a*, 1951 *c*, Morize). En effet, si dans les solutions à doser, il y a beaucoup plus d'autres sucres que de mannose (c'est le cas des hydrolysats totaux de bois), les opérations sont entravées. De plus, on ne sait pas si des moyens d'hydrolyse plus forts permettraient, en fait, la transformation complète des mannanes les plus résistants en mannose. Cette méthode s'est révélée suffisante ; n'ayant qu'à comparer les concentrations des différentes espèces, j'ai choisi l'hydrolyse ménagée pour mes analyses ainsi que l'a fait Bertrand.

c) *Durée de l'hydrolyse :*

Les durées d'hydrolyse préconisées diffèrent suivant les auteurs (voir les travaux cités ci-dessus).

Roudier et Eberhard (1951 *b*) ont étudié l'influence de la durée du traitement du bois par l'acide dilué bouillant, sur les résultats de dosage. Au bout d'un certain laps de temps, à la température d'ébullition, l'acide provoque une destruction du mannose. Ainsi, la quantité de mannose dans l'hydrolysat est maximum entre quatre heures et neuf heures d'hydrolyse. J'ai choisi six heures comme durée d'ébullition, comme l'ont fait Bertrand et Brooks (1936 *a*). Au cours de l'hydrolyse, le récipient est agité de temps en temps.

d) *Filtration et lavage :*

La filtration et le lavage ne posent aucun problème particulier. Il suffit de filtrer et de laver le résidu plusieurs fois et assez longtemps dans l'eau chaude (Nowotnowna) pour l'épuiser.

2° Neutralisation et concentration des hydrolysats de bois

On est maintenant en présence d'un hydrolysat de bois à l'acide chlorhydrique dilué qui contient, outre le mannose, une quantité presque égale de xylose, des quantités plus faibles d'arabinose, de glucose et, éventuellement, de galactose et de fructose. Ce sont, d'après Bertrand (1899), les conditions les plus favorables au dosage du mannose.

Je n'ai pu, en raison du but proposé, me contenter d'un dosage global, comme l'ont fait Bertrand et Brooks (1936 *b*). Ces auteurs ont mesuré le pouvoir réducteur de l'hydrolysat qu'ils considèrent dû au xylose, dans le cas des Angiospermes, au mannose dans celui des Gymnospermes. Pour ma part, j'ai voulu isoler et évaluer avec le plus de précision possible le mannose dans les hydrolysats. Ce dosage s'effectue par la

méthode bien connue (que nous verrons plus loin) de précipitation sous forme de mannose phénylhydrazone. Cette méthode, pour avoir une valeur quantitative, nécessite certaines précautions : neutralisation et concentration de la solution à étudier. En effet, la concentration du mannose, dans la solution où l'hydrazone est précipitée, ne doit pas être inférieure à 1 %. (Travaux de Nowotnowna vérifiés par Roudier et Desseigne 1946, Roudier et Eberhard 1951.)

a) *Neutralisation de l'hydrolysat :*

Cette opération exige quelque attention. Les auteurs, qui utilisent l'hydrolyse totale à l'acide sulfurique à 72 %, neutralisent leurs solutions de sucres par une suspension de carbonate de baryum, certains à froid (Roudier et Eberhard, 1955), d'autres à chaud et continuent même à chauffer le mélange pendant un certain temps à l'ébullition (Clark, Sherrard et Blanco, 1923 ; Wise, Ratliff et Browning ; Roudier, 1950 ; Roudier et Eberhard, 1951 *b* ; Morize). Dans ces conditions, il se produit une épimérisation du glucose en mannose (Roudier et Eberhard, 1952 *a* et *b*) plus ou moins complète.

Puisque j'ai éliminé le procédé d'hydrolyse totale, j'ai eu à neutraliser, seulement, une solution très diluée d'acide chlorhydrique. Certains auteurs emploient les résines échangeuses d'ions (Roudier et Eberhard, 1955). Ce procédé a l'inconvénient d'éliminer un certain pourcentage des sucres à doser. Ne disposant pas de cet appareillage, je me suis tenue à des procédés très classiques de neutralisation. Certains chercheurs éliminent l'acide chlorhydrique des hydrolysats de bois avec du carbonate d'argent (Roudier, 1951 *a*), d'autres avec le carbonate de soude (Wise, Ratliff et Browning), d'autres, enfin, de la soude (Bertrand, 1899 et 1900, Nowotnowna, Schorger, 1917, Wise, 1944). J'ai choisi ce dernier procédé. A la solution chlorhydrique, on ajoute une solution de soude à 10 % (Schorger) en agitant et en refroidissant continuellement. On évite, ainsi, la destruction du mannose qui se produit à chaud en milieu alcalin. Le pH ne doit pas dépasser 7,4 ou 7,5 pour éviter la décomposition des sucres (Horton). Je l'ai contrôlé avec du papier Lyphan. Certains auteurs (Nowotnowna, Roudier et Eberhard, 1951 *c*) préconisent d'ajouter quelques gouttes d'acide acétique, formant ainsi de l'acétate de soude, favorable à la précipitation de la mannose phénylhydrazone comme le chlorure de sodium formé au cours de la neutralisation. C'est pourquoi j'ai toujours ajouté après la neutralisation quelques gouttes d'acide acétique.

b) *Concentration de l'hydrolysat :*

Après hydrolyse totale, il n'est pas possible, en raison des quantités importantes de glucose présentes, de pousser la concentration des solutions. Après l'hydrolyse ménagée, au contraire, j'ai pu les évaporer facilement. J'ai utilisé le mode opératoire habituel d'évaporation (ROUDIER et EBERHARD, 1955), c'est-à-dire une distillation sous vide au bain marie (température comprise entre 30 et 35° C). La perte en monoses est négligeable, contrairement à l'évaporation sous pression atmosphérique préconisée par SCHORGER. Ce dernier procédé, trop long, favorise les fermentations. Comme WISE, RATLIFF et BROWNING, j'ai ajouté du pyridose qui n'a aucune action sur la phénylhydrazine ou les sucres. Après concentration, le liquide obtenu est filtré sur un creuset en verre fritté, qu'on lave ensuite deux ou trois fois avec quelques centimètres cubes d'eau chaude.

3° Dosage du mannose dans les concentrés d'hydrolysats

La mise au point de la chromatographie a été un très gros apport pour la séparation des sucres en mélanges. En général, on pratique plutôt la chromatographie de partage sur papier, mais si les quantités de sucres sont importantes, on fait la chromatographie sur colonne. La chromatographie sur papier utilisée d'abord pour la recherche des acides aminés en 1944 (CONSDEN, GORDON et MARTIN) fut appliquée aux sucres par PARTRIDGE (1946) (1).

Il ne m'a pas été possible d'employer cette technique car je ne disposais ni de l'appareillage ni des locaux nécessaires. J'ai dû me contenter d'un mode plus classique de dosage, plus long et plus complexe.

Cette méthode de séparation du mannose des solutions où il se trouve mélangé à d'autres substances est basée sur l'insolubilité de son hydrazone (FISCHER et HIRSCHBERGER) (2).

---

(1) Voir également pour cette question : GORDON, MARTIN et SYNGE (1946), FLOOD, HIRST et JONES (1948), FOWLER (1951), JEANES, WISE et DIMLER (1951), BERSIN-MULLER (1952), EDWARD et WALDRAS (1952), HIYAMA, TAKEMORI et HIROSAKI (1952), SATTLER et ZERBAN (1952), STOLL et RUEGGER (1952), WIGGINS et WILLIAMS (1952), YODA (1952), ANGERSTAD, BERNER et WEIGNER (1953), GRENWAY, RENT et WHITEHOUSE (1953), HIRASE, ARAKI et NAKANIOKI (1953), HOCKENKULL (1953), WILLIAMS et BEVENNE (1953), ACKER, DIEMAIR et PFEIL (1954), CIPONELLI et SMITH (1954), GIRI et NIGAM (1954), GODIN (1954), LEMIEUX et BANER (1954), LINDBERG et WICKBERG (1954), WADMAN, THOMAS et PARDEE (1954).

(2) La cristallisation de ce sucre à l'état pur a été réalisée par certains chercheurs dans les hydrolysats de corrozo (CLARK, HORTON, YUNDT), mais ceci est inapplicable aux hydrolysats de bois. LENZE et PLEUS ont dosé le mannose sous forme de mannose-bromo-phénylhydrazone, mais ce mode opératoire considéré comme par trop imprécis (HEUSER et DAMMEL) a été abandonné.

L'action de la phénylhydrazine sur les aldéhydes a été étudiée il y a soixante-quinze ans par Fischer (1884, 1885, 1887, 1889) puis par d'autres chimistes (Maquenne 1891, Causse 1896, Freer 1899, Hofmann 1909, etc.). De ces travaux, il ressort que aldéhydes et cétones, à fonctions simples, de la série grasse, donnent des combinaisons huileuses ou incristallisables, alors que les mêmes dérivés de la série aromatique conduisent à des composés définis et analysables auxquels on a donné le nom d'hydrazones. Les sucres, corps à fonctions aldéhydiques ou cétoniques, fixent une molécule de base pour donner une hydrazone avec perte d'eau :

$$\begin{array}{l} CHO \\ | \\ CHOH + NH_2—NH—C_6H_5 \\ | \\ CHOH \\ | \end{array} = \begin{array}{l} CH=N—NH—C_6H_5 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \end{array} + H_2O$$

La combinaison a lieu à température ordinaire. Les hydrazones sont, en général, incolores, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, excepté la phénylhydrazone du mannose qui est insoluble.

C'est donc sous forme de phénylhydrazone que j'ai isolé ce sucre.

a) *Formation de la mannose phénylhydrazone :*

Le dosage du mannose précipité sous forme de phénylhydrazone est quantitatif dans certaines conditions seulement. J'ai donc réalisé avec beaucoup de soins la formation, le lavage et le séchage des précipités, en me référant aux nombreux travaux antérieurs que j'ai cités plus haut.

La précipitation du mannose par la phénylhydrazine est délicate. Ceci explique les résultats contradictoires obtenus pour les tissus ligneux d'arbres feuillus. L'hydrolyse à l'acide chlorhydrique à 5 %, que j'ai employée, donne les résultats les plus constants. J'ai obtenu, après neutralisation, un milieu dont la teneur en chlorure de sodium et acétate de sodium ne peut que faciliter la précipitation de la phénylhydrazone du mannose (Roudier, Nowotnowna), à condition bien entendu de laisser à cette dernière suffisamment de temps pour se former. J'ai ajouté à la solution à doser un tiers de son volume d'alcool à 95°, selon les prescriptions de Sieber, Roudier et Eberhard (1950 *a*).

Les conditions optimum de précipitation sont atteintes également quand la concentration du mannose dans le mélange est supérieure à 1 %. A très faible concentration, il ne se forme que peu ou pas de précipité et les résultats sont inexacts. Dans ces conditions, même l'emploi d'un dosage iodométrique (Ling et Nanji) susceptible de déceler de faibles quantités d'hydrazone, n'a pu être employé avec succès. Il faut donc concentrer la solution. Cette opération ne pose

aucun problème avec les bois des Gymnospermes qui sont riches en mannanes. Les tissus ligneux des arbres Angiospermes sont plus difficiles à traiter. J'ai fait, pour chaque espèce, plusieurs essais afin d'avoir un ordre de grandeur préalable approximatif de la teneur en mannose des hydrolysats des bois à étudier. Puis, j'ai ramené la concentration en mannose à une valeur comprise entre 1 % et 2 %, soit par dilution, soit en ajoutant au concentré d'hydrolysat 0,5 g à 1 g de ce sucre pur très exactement pesé (Nowotnowna, Wise, Ratliff et Browning, Roudier et Eberhard, 1950 *a*, 1952 *b*). Ces dosages, comme l'indiquent ces auteurs, sont accompagnés d'essais à blanc. Le poids de mannose retrouvé dans la solution analysée, est évidemment diminué de la quantité correspondante de sucre retrouvé dans l'essai à blanc. Cet apport de sucre, pour amener le mannose à la concentration optimum de précipitation à la phénylhydrazine, a été plus grand que les quantités à doser. Les résultats n'ont donc pas de valeur absolue et le dosage des bois feuillus est nécessairement moins précis que celui des Conifères riches en mannanes, puisque l'addition de mannose introduit des causes d'erreurs. Mais il importait seulement d'obtenir des chiffres comparatifs. Les résultats de ce travail semblent tout à fait satisfaisants pour les discriminations que je me proposais de faire à travers les grands groupes du règne végétal.

b) *Précipitation de l'hydrazone :*

Le réactif de précipitation est l'acétate de phénylhydrazine. L'hydrolysat concentré, filtré, amené à la concentration voulue en mannose est refroidi, puis traité par 30 cm³ du réactif à l'acétate de phénylhydrazine.

Les proportions de réactif employées sont celles qui se rapprochent le plus des indications de Bertrand, Schorger, Dore, Nowotnowna, Roudier et Eberhard. Ce réactif est préparé de la façon suivante :

20 cm³ de phénylhydrazine pure, de couleur jaune paille, fraîchement distillée,

10 cm³ d'acide acétique pur cristallisable,

10 cm³ d'eau distillée,

20 cm³ d'alcool à 95° C. (puisque nous travaillons en milieu hydro-alcoolique).

Le refroidissement préalable de la solution de mannose sert à éviter la formation éventuelle d'osazone. Si, quand on ajoute le réactif, il y a trop d'acide acétique dans la solution, il peut se former un précipité d'acétate de phénylhydrazine, mais ce précipité soluble au lavage n'a aucune influence sur le dosage. Ce mélange est laissé 3 heures à la température du laboratoire et agité de temps en temps. Pour assurer une

précipitation plus complète, on le porte ensuite à la glacière pendant 48 heures (la température de celle-ci est voisine de 0° C.), on agite de temps en temps également (Wise, Ratliff et Browning, Roudier et Eberhard 1952 *a* et *b*, 1951 *c*, 1950 *a*).

c) *Filtration et lavage du précipité :*

Dans le précipité se trouvent les hydrazones des divers sucres de la solution étudiée. Elles sont filtrées et lavées plusieurs fois, de manière à conserver exclusivement la phénylhydrazone qui nous intéresse seule. La filtration se fait sur creuset de Pyrex n° 3 en verre frité, préalablement séché et taré. Le lavage peut s'effectuer de deux façons : soit en faisant rapidement passer les liquides de lavage sur le creuset qui contient le précipité (c'est le lavage rapide), soit en laissant, après chaque addition de liquide, le précipité en suspension quelques secondes (lavage lent). Le rendement en mannose phénylhydrazone dépend du mode de lavage. Il est préférable de procéder lentement (Roudier et Eberhard, 1950 *a*). Après la mise en suspension du précipité, on essore à la trompe. J'ai employé la méthode classique de lavage après hydrolyse à l'acide chlorhydrique dilué : deux lavages à l'eau glacée, saturée en mannose phénylhydrazone, puis deux lavages à l'acétone également saturée et refroidie.

(Les solutions saturées en mannose phénylhydrazone s'obtiennent comme l'indiquent Wise et ses col. Le liquide destiné au lavage est porté à ébullition, puis additionné d'hydrazone de mannose recristallisée, obtenue à partir de sucre pur. La solution est alors maintenue à la glacière entre 0° et 5° C. pendant au moins 24 heures, de manière à assurer une complète cristallisation de l'excès d'hydrazone. Le liquide qui surnage est filtré rapidement sur filtre ordinaire.)

Le précipité obtenu a, je l'ai vérifié, le point de fusion voulu. Il est blanc, formé en milieu hydro-alcoolique, la taille de ses cristaux est bien supérieure à celle des cristaux formés en milieu aqueux. Le lavage est facilité de ce fait et permet une comparaison plus sûre avec l'essai témoin.

d) *Séchage du précipité :*

Le séchage de ce précipité est également une opération délicate car, à l'étuve, le poids de l'hydrazone diminue lentement, mais régulièrement. Roudier et Eberhard (1950 *a*) conseillent le séchage sous vide pendant 24 heures en présence de P2O5. Une question d'appareillage m'a empêchée d'utiliser cette méthode. J'ai effectué le séchage classique des précipités à l'étuve à 100° C pendant une heure. Les pertes dues au séchage sont les mêmes dans tous les cas, puisque j'opère sur des précipités dont le volume et la concentration en mannose sont à peu près identiques. A sa sortie de l'étuve, le creuset est refroidi dans un dessiccateur et pesé.

4° Résumé de la technique de dosage des mannanes. Calculs.

Des échantillons de 30 g de sciure de bois séchée sont traités par 300 cm³ de solution à 5 % d'acide chlorhydrique dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. Le mélange est porté à ébullition douce et uniforme (dans un bain de chlorure de calcium) pendant 6 heures et fréquemment agité. L'hydrolysat ainsi obtenu est filtré sur Buchner, le résidu est lavé et laissé à digérer trois fois pendant 15 minutes avec 300 cm³ d'eau distillée bouillante. Filtrat et eaux de lavage sont réunis, refroidis et neutralisés lentement avec une solution de soude à 10 % jusqu'à pH = 7,4 ou 7,5 puis traités à l'acide acétique pur jusqu'à pH = 5. On évite la fermentation des sucres en ajoutant 20 mg de pyridose. La liqueur neutralisée est évaporée sous vide au bain marie (entre 30° et 35° C.) jusqu'à un volume de 50 cm³ puis filtrée sur creuset en verre fritté Pyrex n° 3. Le filtre est lavé avec 10 cm³ d'eau distillée chaude. La concentration en mannose de la solution doit être maintenue aux environs de 1 à 2 % suivant les cas, la solution est diluée de moitié, ou additionnée d'une quantité de mannose comprise entre 0,5 g et 1 g, pesée à 1 mg près. (Les teneurs en mannose des hydrolysats concentrés sont déterminées par des dosages préalables conduits comme des dosages définitifs.) 60 cm³ de liqueur, ramenée à la teneur voulue de mannose, sont additionnés de 20 cm³ d'alcool éthylique, puis de 20 cm³ de réactif à l'acétate de phénylhydrazine (après refroidissement, de manière à éviter la formation d'osazone). Le mélange est laissé à reposer pendant 6 heures à la température du laboratoire et agité de temps en temps, puis, porté au réfrigérateur à 0° C. environ. Au bout de 48 heures, la solution froide est filtrée à la trompe à eau. Le précipité, recueilli sur un creuset en verre fritté (Pyrex n° 3 séché à l'étuve à 100° C. et taré), est lavé lentement avec 75 cm³ d'eau froide (à 3° C. environ) saturée en mannose-phénylhydrazone, ensuite avec l'acétone également saturée et refroidie. Chaque fois le précipité est mis en suspension dans le liquide de lavage puis essoré rapidement. Ce précipité est blanc ; il est séché à l'étuve à 100° C. pendant une heure et pesé. Chaque fois que la solution à doser a été additionnée de mannose pur, on doit pratiquer parallèlement un essai témoin.

Le dosage se calcule d'après ces formules :

$$\text{Mannose \% bois sec} \ldots\ldots \frac{100}{M} \times \frac{V}{v} \times (P - p) \times 0{,}66$$

$$\text{Mannanes \% bois sec} \ldots\ldots \frac{100}{M} \times \frac{V}{v} \times (P - p) \times 0{,}60$$

M. : poids de sciure de bois séchée hydrolysée ; V. : volume de l'hydrolysat concentré ; v : volume de la partie aliquote de cet hydrolysat prélevé pour l'analyse ; P : poids de l'hydrazone précipitée dans l'hydrolysat ; p : poids de l'hydrazone précipitée dans le témoin.

IV. - DOSAGE DES PENTOSANES DANS LES TISSUS LIGNEUX

1° Historique

En 1846, Poumarède et Figuier ont extrait, de certains tissus ligneux, une substance qu'ils appelèrent gomme de bois. Cette gomme est en rapport avec la xyloïdine de Braconnot que Pelouze étudiait dès 1838 et Béchamp, en 1856, constata qu'elle pouvait être comparée à de la fécule puisque l'acide sulfurique étendu et chaud la transformait en sucre. Plus tard, Thomsen, de 1879 à 1880, reprit l'étude des substances incrustantes du bois de hêtre : la matière soluble dans la soude étendue froide et précipitable de sa solution par l'acide chlorhydrique ou l'alcool à 95° C. à laquelle il donna le nom de pentosanes. Il étudia également la formule brute de cette gomme. La gomme de bois, appelée xylane par Allen et Tollens (1890), fut retrouvée à plusieurs reprises. En 1888, Gans, Stone et Tollens, cherchant des mannanes dans des mucilages et des gommes obtinrent du furfurol découvert en 1831 par Döbereiner, et plus tard reconnu comme produit de dégradation des pentosanes. Wheeler et Tollens ont découvert que cette même gomme de bois (étudiée aussi par Wieler, 1886 et Hoffmeister, 1887), avant de se transformer en furfurol, donne du xylose, qu'ils arrivent à cristalliser (sucre découvert par Koch). Les réactions chimiques de ce sucre furent recherchées par Gans, Stone et Tollens (1888), Tollens (1891), Bertrand (1891 et 1892), Fischer et Stahel (1891), Stone et Test (1893), Hudson et Harding et son poids moléculaire déterminé (Tollens, Mayer et Wheeler, 1899). En 1891, Stone écrit : « Les pentosanes méritent d'attirer l'attention plus qu'ils ne l'ont fait jusqu'à présent, parce que les substances capables de fournir ces sucres par hydrolyse sont très répandues dans la nature ». De nombreux auteurs ont poursuivi ces recherches jusqu'à nos jours (1) et leurs résultats divergents suscitèrent mainte controverse.

---

(1) Outre les auteurs cités pp. 22 et 23, je dois signaler les travaux de : Warnier (1899) ; Fraps (1901) ; Kunz (1916) ; Tachi (1910) ; Toricelli (1945) ; Paul (1947) ; Brissaud, Roudier, Lhoste et Eberhard (1950) ; Pigman (1957).

2° Processus de dosage des pentosanes

Le traitement des tissus ligneux par les lessives alcalines, préconisé par les premiers chercheurs (Thomsen, Wheeler et Tollens, Bertrand, Hébert, Schülze et Tollens, 1893, Stone et Test, Salkowsky), où leur dialyse (Hébert, 1921) constituaient des méthodes d'extraction et non de dosage.

J'ai employé un autre procédé, en usage depuis la fin du siècle dernier et basé sur la transformation des pentosanes en furfurol susceptible d'être dosé. Sous l'influence d'un acide dilué et chaud, les pentosanes sont hydrolysés et donnent des sucres simples : xylose, arabinose. Déshydratés, ces sucres se transforment presque quantitativement en furfurol (Pervier et Gortner).

$$n\ (C5\ H8\ 04) + n\ (H2\ O) = n\ C5\ H10\ O5$$
$$C5\ H10\ O5 = C5\ H4\ O2 + 3\ H2\ O$$

On conçoit ainsi que la plupart des matières végétales, soumises à l'action des acides dilués, à une température convenable, libèrent une quantité de furfurol proportionnelle à leur teneur en pentoses vrais. Les procédés employés sont empiriques et imprécis. Pourtant, cette détermination quantitative des pentosanes a été la méthode la plus utilisée pour l'analyse des bois. Le mécanisme exact par lequel les pentosanes sont transformés en furfurol n'est pas éclairci. Hurd et Isenhour (1932) ont montré que la réaction n'est pas entièrement une déshydratation, en se basant sur le fait que P2 O5 et Cl2 Zn ne donnent aucune transformation dans le cas du xylose. Ceci est confirmé par la possibilité d'obtenir du furfurol à partir de pentosanes du bois par digestion à l'eau sous pression à 170° C. L'eau est bien alors l'agent actif (Aronovsky et Gortner, 1930). Hurd et Isenhour ont montré d'autre part que, dans la distillation, la quantité de furfurol formé varie suivant l'acide employé et suivant la configuration de la molécule de sucre (Hallsworth). L'intérêt porté par les chercheurs à cette question n'avait pas un but théorique, mais avait trait aux applications industrielles du furfurol. Notons pour mémoire, que Hall et Lester ont séparé les sucres par fermentations sélectives avec *Aspergillus niger* dans les hydrolysats de bois. J'ai employé la méthode courante de dosage qui s'effectue en deux étapes :

— Les pentosanes sont hydrolysés en pentoses et le furfurol se forme dans cette distillation en présence d'acide dilué et chaud.

— Le furfurol est dosé dans le distillat.

3° Transformation des pentosanes en furfurol

Döbereiner (1831) obtint le premier du furfurol, en distillant du sucre avec de la pyrolusite et de l'acide sulfurique. Stenhouse (1840, 1850) a montré que la pyrolusite n'est pas nécessaire. Völckel (1853) a trouvé que le furfurol est un produit de déshydratation des hydrates de carbone. C'est Stenhouse qui, le premier, prépara du furfurol en quantité appréciable, par distillation du son de blé avec l'acide sulfurique. L'emploi d'une solution de chlorure de zinc fut proposé par Babo (1853). Stone et Tollens (1888) ont montré que cette formation de furfurol se fait à partir de pentosanes chauffés avec des acides minéraux dilués. Leurs premières expériences furent réalisées avec de l'acide sulfurique ainsi que celles de Wheeler et Tollens (1889 *b*), Stone (1890), Steiger etSchülze (1891), La Forge et Hudson, La Forge (1921, 1923), Monroe (1919 et 1921), Kunz, Stone et Tollens ont constaté que leurs résultats étaient difficilement reproductibles. En 1890, Günther et Tollens ont remplacé l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique qui donne de meilleurs rendements. De Chalmot et Tollens (1891 *a* et *b*), puis Kröber (1900, 1901) ont essayé des distillations dont ils déterminent exactement les conditions, c'est un début de standardisation. Mann, Krüger et Tollens (1896), puis Younburg (1927) ont effectué des distillations en présence d'acide phosphorique : la décomposition des pentosanes en furfurol est plus rapide mais les résultats moins bons (Duncan 1943, Stone et Blundell 1951). Testoni (1918) a employé de l'acide acétique glacial, Jayme et Sarten (1940) l'acide bromhydrique. Toutes ces méthodes sont discutées par Adam et Castagne. L'acide chlorhydrique a été le plus souvent utilisé. A une concentration de 12 à 14 %, le rendement en furfurol est maximum dans un minimum de temps (1). L'acide chlorhydrique de densité 1,06 à 12 % a été adopté comme solution standard dans les laboratoires américains (2). Fraps, puis plus tard, Jolles (1905) et Pervier et Gortner ont paré à cet inconvénient en entraînant le furfurol, au fur et à mesure de sa formation par un lent courant de vapeur d'eau. La dilution provoquée par la condensation de la vapeur est compensée par l'addition d'acide frais. Hurd et Isenhour ont opéré de la même façon ; Malhotra (1931) prétend obtenir une réaction

---

(1) Allen et Tollens (1890 *a*), de Chalmot et Tollens (1891 *a* et *b*), Councler (1892 et 1894), Günther et Tollens (1890), Hauers et Tollens (1903), Ling et Nanji, Pervier et Gortner (1923), Stone (1897).

(2) Bray M.W. : Methods used at the Forest Products Laboratory for Chemical Analysis of pulps woods, p. 32, 1939 ; puis Official and Tentative Methods of the Assoc. of Official Agr. Chemists, p. 361, Washington, D.C. Assoc. Official Agr. Chemist, 1940.

plus homogène en réduisant le distillat à 100 cm³ à l'heure. Kline et Acree (1932) ont montré que le procédé standard de distillation simple et celui de distillation à la vapeur, donnent pratiquement les mêmes résultats. D'autres auteurs ont essayé, pour éviter la destruction du furfurol, de faire barboter de l'azote (Angell, Norris et Tesch), de l'air (Campbell et Smith, Kullgreen et Tyden 1929, 1935) ou du gaz carbonique (Suninokura et Kunihilo, 1931) dans la solution acide, mais ces procédés ont été abandonnés. Kullgreen et Tyden ont recommandé de saturer l'acide chlorhydrique à 13 % avec du chlorure de sodium qui stabiliserait la concentration en acide dans le ballon. Hallworth a utilisé de l'acide chlorhydrique à 13,5 % contenant 22 % de chlorure de sodium. Launer et Wilson (1939) ont préféré le chlorure d'ammonium pour sa plus grande solubilité dans HCl. Brissaud, Roudier, Lhoste et Eberhard, Leclercq ont montré que l'addition de chlorure de sodium est sans intérêt dans le cas des xylanes. Fulmer, Christensen Hixon et coll. (1936), toujours pour éviter une destruction du furfurol, ont chauffé les pentosanes avec de l'acide chlorhydrique et du toluol, ou du benzène, ou du tétrachlorure de carbone, Reeves et Monroe procèdent de même avec du xylol. Cette façon de distiller ne semble pas avoir été suivie.

Dans mon travail, suivant les méthodes normalisées de dosages françaises ou américaines, je n'ai ajouté ni chlorure de sodium, ni chlorure d'ammonium dans l'acide à 13,2 % que j'emploie comme moyen de formation du furfurol, à partir des pentosanes du tissu ligneux.

4° Vitesse de la distillation

Elle est très importante puisque le furfurol est détruit en partie par un contact prolongé avec un acide chaud. C'est pour cette raison qu'on a éliminé les ébullitions au reflux (Lenze, Pleus et Müller, Bertrand et Brooks), Hurd et Isenhour démontrent, en effet, que, dans de pareilles conditions, les trois cinquièmes du furfurol formé sont détruits.

Les vitesses de distillation préconisées ne sont pas toujours les mêmes :

Stone : 2 cm³ par minute ; de Chalmot : 30 cm³ toutes les dix à quinze minutes ; Pervier et Gortner : 30 cm³ en dix minutes ; Kullgreen et Tyden : 25 cm³ en dix minutes ; Hallworth : 25 cm³ en huit ou dix minutes ; Malhotra : 100 cm³ à l'heure ; les normes suédoises : 25 cm³ en dix minutes ; les normes françaises et américaines : 30 cm³ en dix minutes.

Le rajout immédiat d'un même volume de solution acide a été recommandé par tous les auteurs. L'opération est ter-

minée quand le distillat ne colore pratiquement pas un papier imprégné d'acétate d'aniline (Stone, Kröber, Reimbach et Tollens, 1902, Iddles et Robins, *Conférence Périodique de la Cellulose*, Wise). Avant de discuter les méthodes de dosage du furfurol, notons que l'acide chlorhydrique produit d'autres substances furfuroïdes à partir des tissus ligneux. Il est difficile de les distinguer les unes des autres.

En 1916, Kunz, apportant à cette question une importante contribution expérimentale, fit un historique de la polémique entre Cross et Bevan d'une part et Tollens et ses coll. d'autre part qui cherchaient si la xylane et l'arabane étaient seules responsables de la formation du furfurol par distillation acide. En effet, au cours de cette opération, il se produit, à partir des méthylpentoses du méthylfurfurol (Welbel et Zeisel) de l'oxyméthylfurfurol à partir de cellulose (Van Ekenstein et Blanksma, Heuser et Schott) et d'oxycellulose (Cross, Bevan et Beadle, Vignon, Faber et Tollens, Heuser et Dammel). L'hydrocellulose donne aussi de l'oxyméthylfurfurol (Heuser et Elsenring). L'acide glucuronique peut également donner du furfurol comme le démontre Tollens dès 1909.

Une grande partie du furfurol, qu'on suppose libéré par la cellulose, peut provenir des pentoses vrais contenus dans cette cellulose. Les substances furaloïdes, qui peuvent fausser les dosages de pentosanes, ne sont pas toujours produites ou le sont en quantités irrégulières (Noggle), leurs vitesses de distillation sont différentes de celle du furfurol (Gierisch, Hurd et Isenhour). Fraps a démontré le premier que la plus grande partie de ces substances réductrices est éliminée par une deuxième distillation chlorhydrique. Cette opération détruirait le matériel volatil instable. Normann, Lechener pensent comme Fraps qu'une double distillation chlorhydrique élimine, sinon complètement, du moins en partie, ces furfuroïdes gênants. Les normes françaises conseillant également cette double opération, je l'ai effectuée sur tous mes dosages de pentosanes.

5° Dosage du furfurol

De très nombreux réactifs ont été proposés pour le dosage du furfurol obtenu à partir de la distillation acide des pentosanes.

a) *Ammoniaque :*

C'est la première méthode proposée par Stone et Tollens en 1888. Ils précipitent le furfurol sous forme de furfu-

ramide à l'aide d'une solution d'ammoniaque. Après quelques essais (Stone 1890 et 1891, Lindsey et Tollens) le procédé fut considéré comme peu satisfaisant à cause de la précipitation incomplète du furfurol (Günther, de Chalmot et Tollens).

b) *Phénylhydrazine :*

Elle est employée à la suite des travaux de Fischer et Fischer et Stahel. Certains auteurs (Günther et Tollens, Günther, de Chalmot et Tollens) dosent le furfurol avec une solution titrée de phénylhydrazine en prenant comme indicateur l'acétate d'aniline, tandis que Stone (1891) utilise la liqueur de Fehling pour déterminer la fin de la réaction, et que Ling et Nanji dosent la phénylhydrazine en excès par iodométrie. L'imprécision de cette méthode a été mise en évidence par Flint et Tollens.

La phénylhydrazine fut également employée comme réactif dans le dosage du furfurol par gravimétrie (Stone et Lotz, de Chalmot, 1891 et 1894, de Chalmot et Tollens, Günther, de Chalmot et Tollens, Flint et Tollens, Mann, Krüger et Tollens), supérieure en certains points au dosage, cette méthode s'avère difficile sur un précipité. On l'a conservée pour le furfurol gazeux (Menaul et Dowell, 1919).

c) *Dérivés de la phénylhydrazine :*

Lenze et Pleus ont précipité le furfurol à l'aide de la bromophénylhydrazine, tandis que Reynols, Osburn et Werkman, Bertrand et Brooks 1942, le précipitent à la dinitrophénylhydrazine.

d) *Pyrogallol :*

Hotter (1893) chauffe, dans des tubes fermés, une solution acide de furfurol avec du pyrogallol et pèse le précipité obtenu. Ce procédé a été délaissé.

e) *Semioxyamazine :*

Employé par quelques auteurs (Kerp et Unger 1897, Kreeman et Klein (1917), ce réactif donne des résultats trop faibles.

f) *Phloroglucine :*

Wheeler et Tollens ont employé la phloroglucine comme réactif coloré des pentoses, mais c'est Councler (1894) qui, le premier, la proposa comme moyen de dosage gravimétrique du furfurol. Ce procédé fut amélioré à la suite de nombreuses études (Welbel et Zeisel 1895, Mann, Krüger et Tollens, Tollens et Krüger 1896, 1902, Kröber, Grund 1902, Tollens 1902), mais possède encore un point faible : il

est beaucoup moins précis en présence d'aldéhydes. C'est ainsi que Votocek (1895), puis Ellett et Tollens (1905) ont mis au point une méthode de dosage du méthylfurfurol en présence de furfurol, en utilisant les différences de solubilité, dans l'alcool chaud, de leurs phloroglucides. Mais la présence d'oxyméthylfurfurol fausse tout de même les résultats (Gierisch, Schorger). Cette méthode est aujourd'hui pratiquement abandonnée, car le produit de condensation mal défini, hygroscopique et oxydable, est difficile à filtrer et encrasse les filtres.

g) *Acide barbiturique et ses dérivés :*

L'emploi de l'acide barbiturique pour précipiter le furfurol sous forme d'acide furfurol barbiturique fut suggéré par Conrad et Reinbach (1901). Jager et Unger (1902, 1903), ont adapté cette méthode aux dosages quantitatifs. Mais Fromherz lui reproche que les produits de condensation formés ne sont pas absolument insolubles, d'où l'emploi nécessaire de tables de conversion (Lechener et Illig, 1938, 1940).

Dox et Plaisance (1916), Mackney et Reynolds (1938) ont obtenu de meilleurs résultats avec l'acide thiobarbiturique, mais celui-ci retiendrait de petites quantités d'acide libre par adsorption (Jayme et Sarten, 1940). La malonylguanidine (Dox et Plaisance) présente les mêmes inconvénients. Enfin, et surtout, les réactifs employés sont trop rares et coûteux pour être utilisés pour des dosages en série.

h) *Méthodes colorimétriques :*

Les plus courantes utilisent la réaction colorée classique du furfurol avec les sels d'aniline ou de xylidine. On compare la couleur des solutions à doser, avec les colorations standard réalisées sur des solutions de titre connu. Les comparaisons ont été pratiquées suivant les époques : à l'œil nu, au photomètre ou au spectrophotomètre (Tolman et Trescott, Younburg et Pucher 1924, Lampitt, Hugues et Trace 1927, Younburg, Suninokura et Kunihiko, Hurd et Isenhour, Barta et Ladislau 1934, Mohler et Benz, Stilling et Growning, Toricelli). Fleury et Poirot (1922) ont utilisé la réaction colorée de l'orcine avec le furfurol, et Mac Cance (1926), celle de la benzidine. Il faut encore signaler les dosages microcolorimétriques de Reeves et Monroe (1940). Ils sont peu utilisés dans les cas où les solutions à doser contiennent des quantités importantes de furfurol. Ils sont peu précis pour des solutions composites comme les produits de distillation acide des tissus ligneux.

i) *Méthodes volumétriques :*

On a préconisé comme réactifs : le bisulfite de sodium (Jolles 1905), Tolman et Trescott 1906, Kerp et Wöhler 1909), l'oxyde d'argent (Cormack 1900), la liqueur de Fehling (Flohil 1911, Eynon et Lane 1912, Baker et Hulton 1916), l'hydrochlorure d'hydroxylamine (Noll et Belz 1930 et 1931), le bromure-bromate. J'ai employé cette dernière méthode.

Wedekind (1901), le premier a montré que le furfurol en solution aqueuse peut être rapidement oxydé et bromé. Treadwell et Hall (1919) ont étudié le comportement du bromate et établi la réaction en milieu acide qui se traduit par la formule :

$$Br\ 03\ K + 5\ Br\ K + 6\ H\ Cl = 3\ Br\ 2 + 6\ Cl\ K + 3\ H2\ O$$

L'apparition de la couleur jaune du brome indique la fin du dosage. Cette méthode ne fut appliquée qu'à partir de 1923. Les premières tentatives sérieuses furent faites par Pervier et Gortner qui ont déterminé électrométriquement la fin de la réaction (1).

D'autres chercheurs ont oxydé le furfurol par un excès de bromate et dosé celui-ci en retour par l'hyposulfite de soude en présence d'iodure de potassium (Van Eck, Verslag et Verricht 1918, Deshpande 1930, Kline et Acree, Kullgreen et Tyden, Powell et Whittaker). Ils ont souligné la rapidité de la méthode et son exactitude sur une grande échelle de concentrations différentes en furfurol. Cependant, il est difficile d'apprécier la fin de la réaction et les résultats varient en fonction de la température ambiante (Heuser et Scherer 1923, Krishman 1934).

Comme l'ont démontré Hugues et Acree (1934, 1940), l'absorption rapide d'une molécule de brome est suivie de l'absorption d'une deuxième à température ordinaire. Cette réaction parasite est évitée si le dosage se fait à 0° C. Plusieurs auteurs ont dénoncé les imperfections de cette méthode qui n'ont pas eu raison de sa simplicité (*Conférence Périodique de la Cellulose*, Iddles et Robins, Freeman et Peterson 1938, Launer et Wilson 1939).

On reproche à cette méthode de doser des produits autres que le furfurol (hydroxyméthylfurfurol, méthylfurfurol, acide formique, acétone provenant de la décomposition du rhamnose), de fournir des résultats variables avec la température et la quantité de brome en excès, de limiter en outre l'action du brome à un stade déterminé.

(1) Ils furent suivis par Kline et Acree, Magistad (1933).

Le premier reproche est applicable à toutes les méthodes de dosage du furfurol, citons, en particulier, les tentatives infructueuses de séparation des phloroglucides du furfurol, de l'hydroxyméthylfurfurol et du méthylfurfurol. Mais, d'après Fraps et Kullgreen et Tyden, la double distillation éliminerait tout l'hydroxyméthylfurfurol, 50 % du méthylfurfurol correspondant aux méthylpentosanes (en admettant qu'il en existe dans le tissu ligneux (Hess 1928, Kullgreen et Tyden). L'erreur due à l'acide formique est négligeable. Dans le cas du bois, d'ailleurs, ces produits secondaires ne se trouvent qu'en petite quantité. L'action du brome sur le furfurol s'effectue en trois temps : oxydation d'une molécule de furfurol par une molécule de brome (réaction très rapide), substitution d'un atome de brome à un atome d'hydrogène dans le produit formé (réaction lente), oxydation plus poussée (réaction très lente). Il n'y a pas de limite nette entre les deux derniers temps mais on peut admettre avec Powell et Whittaker qu'une molécule de furfurol a consommé deux atomes de brome. Ceci n'est vrai que si on opère à 0° C. et dans un milieu où l'acidité est aussi voisine que possible de 0,2 N HCl.

6° Résumé du mode opératoire du dosage des pentosanes et calculs.

La méthode employée est la plus simple, en même temps qu'elle donne un rendement maximum de transformation pentoses-furfurol et des résultats reproductibles.

a) *Transformation des pentosanes en furfurol :*

La teneur en pentosanes de l'échantillon à doser doit être, autant que possible, à peu près égale à 0,15 g. Aussi, convient-il de prendre 1 g de sciure de bois séchée, si on dose un tissu ligneux d'Angiospermes, et 2 g si on dose des bois des trois autres classes. L'échantillon est introduit dans un ballon Pyrex de 500 cm^3 muni d'un rodage dont la partie femelle reçoit un tube à entonnoir, avec repère à 30 cm^3, et un tube à dégagement relié par un rodage à un réfrigérant. Le distillat est recueilli dans une éprouvette graduée. L'absence de bouchons et de joints en caoutchouc dans cet appareil évite la formation de produits étrangers au cours de la distillation. L'acide chlorhydrique employé est distillé deux fois au préalable pour éliminer éventuellement l'acide nitrique, les nitrates ou les nitrites. Le ballon est porté dans un bain marie au chlorure de calcium qui évite une surchauffe locale accompagnée d'une polymérisation du furfurol (Hugues et Acree).

La vitesse de distillation est réglée à 30 cm³ en dix minutes. Cette quantité distillée, elle est remplacée par 30 cm³ d'acide (131,5 g au litre), introduits par le tube à entonnoir. L'opération est répétée une dizaine de fois. On considère la distillation achevée quand une goutte de distillat ne colore plus en rose le papier à l'acétate d'aniline (1). On soumet le distillat à une deuxième distillation pour éliminer les produits furfuroïdes. Le distillat de 300 cm³, rajusté à une acidité de 132 g au litre, par addition d'acide chlorhydrique à 420 g/litre, est introduit dans le ballon avec quelques grains de pierre ponce. On distille 120 cm³ sans ajouter d'acide, puis environ 150 cm³ en ajoutant cinq fois 30 cm³ d'acide chlorhydrique à 131,5 g au litre. Ce nouveau distillat est surdosé de façon à ce qu'il titre 132 g au litre. Il est complété à 300 cm³, dans un ballon jaugé, avec le même acide.

b) *Dosage du furfurol obtenu par la méthode au bromure-bromate :*

100 cm³ du dernier distillat sont placés dans un erlenmeyer à fermeture émeri (pour éviter toute déperdition de brome au cours du dosage) et additionnés lentement de 200 cm³ d'une solution de soude à 63 g/litre. En même temps, on refroidit en agitant le flacon dans une saumure à 0° C. (la concentration en HCl de la solution à doser reste ainsi de 0,2 N). On ajoute ensuite 25 cm³ d'une solution de bromure-bromate contenant 1,392 g/litre (pesés à 0,1 mg près) de bromate de potassium et 10 g/litre de bromure, soit une solution titrée N/20. Le liquide prend une teinte jaune, on laisse reposer exactement cinq minutes. On ajoute à ce moment précis 1 g d'iodure de potassium, on agite et on laisse reposer 15 minutes à l'obscurité.

Le titrage en retour se fait avec une solution d'hyposulfite de soude N/20. Cette opération ne doit pas excéder quatre minutes pour parer à l'augmentation du taux de furfurol. La solution d'hyposulfite est titrée par un essai à blanc avec la solution de bromure-bromate dont on considère le titre exact. Il est nécessaire, également, de faire un essai à blanc chaque fois que l'on change d'acide chlorhydrique, ceci pour s'assurer de l'absence de chlore libre. Pendant toute la durée du dosage les flacons sont maintenus dans un bain à 0° C.

---

(1) Ce papier est préparé en imprégnant un papier filtre d'une solution obtenue de la façon suivante : une partie en volume d'aniline fraîchement distillée est mélangée à un volume égal d'eau et on ajoute, goutte à goutte à ce mélange, de l'acide acétique jusqu'à clarification.

c) *Calcul des résultats :*

D'après la réaction théorique, à 96 g de furfurol correspondent 132 g de pentosanes.

Au cours du dosage au bromure-bromate deux atomes de brome oxydent une molécule de furfurol. Un litre de solution de bromure-bromate N/20 correspond donc à 2,4 g de furfurol ou 3,3 g de pentosanes. La teneur en pentosanes de cent grammes d'échantillon est donnée par la formule :

Pentosanes % :

$$\left(25 - \frac{n \times 25}{v}\right) \times \frac{3{,}3}{1000} \times 1{,}03 \times \frac{100}{80} \times \frac{300}{100} \times \frac{100}{p}$$

Pentosanes % :

$$\left(25 - \frac{n \times 25}{v}\right) \times 0{,}0042 \times \frac{300}{100} \times \frac{100}{p}$$

p est le poids de sciure de bois séchée introduite dans le ballon.

On a utilisé 25 cm³ de la solution de bromate N/20 (1,392 g au litre) qui correspondent dans l'essai à blanc à v cm³ d'hyposulfite environ N/20.

On trouve pour le dosage n cm³ d'hyposulfite utilisés. Le facteur 1,03 est la correction nécessaire pour tenir compte de la perte de furfurol pendant la distillation.

D'après les tables de Krober, on évalue arbitrairement à 80 % la conversion des pentosanes en furfurol.

V. - PRÉCISION DES RÉSULTATS

Comme nous l'avons vu, les résultats des dosages de mannanes et de pentosanes n'ont qu'une valeur indicative, suffisante pour l'étude que je me suis proposée. La constance des résultats, dans les conditions d'expérience réalisées, doit exister pour des pourcentages différents de ces polyholosides dans les tissus ligneux. J'ai choisi pour cette série d'essais trois espèces végétales qui diffèrent les unes des autres par leur position systématique et leur constitution chimique. Ce sont *Magnolia grandiflora*, *Ginkyo biloba*, *Pinus halepensis*, qu'il m'était possible d'obtenir sur place en grande quantité.

Pour chaque espèce les séries de dosages sont réalisées sur un seul et unique fragment de branche, régulièrement cylindrique, d'un diamètre de 2 cm évalué à 2 mm près. Les résultats obtenus sont présentés suivant des pourcentages croissants de mannanes et décroissants de pentosanes.

1° Cas du *Magnolia grandiflora*

TABLE N° 1

Précision des dosages de mannanes dans le bois du Magnolia

Mannanes % bois sec	Moyenne des résultats	Ecart maximum à la moyenne	Approximation relative
0,29 0,28 0,30 0,30 0,33	0,30	0,03	10 %

TABLE N° 2

Précision des dosages de pentosanes dans le bois du Magnolia

Pentosanes % bois sec	Moyenne des résultats	Ecart maximum à la moyenne	Approximation relative
12,7 13,2 12,5 13,1 13,0	12,9	0,4	3,8 %

L'approximation relative, obtenue pour le bois de *Magnolia grandiflora*, est de 10 % dans les dosages de mannanes et de 3,8 % dans les dosages de pentosanes.

2° Cas du *Ginkyo biloba*

TABLE N° 3

Précision des dosages de mannanes dans le bois du Ginkyo

Mannanes % bois sec	Moyenne des résultats	Ecart maximum à la moyenne	Approximation relative
4,2 4,2 4,6 4,5 4,4	4,4	0,2	4,5 %

TABLE N° 4

Précision des dosages de pentosanes dans le bois du Ginkyo

Pentosanes % bois sec	Moyenne des résultats	Ecart maximum à la moyenne	Approximation relative
5,7 5,7 5,2 5,3 5,6	5,5	0,3	5,5 %

Dans le cas du *Ginkyo*, l'approximation relative est de : 4,5 % dans les dosages de mannanes et de 5,5 % dans les dosages de pentosanes.

3° Cas du *Pinus halepensis*

TABLE N° 5

Précision des dosages de mannanes dans le bois du pin d'Alep

Mannanes % bois sec	Moyenne des résultats	Ecart maximum à la moyenne	Approximation relative
10,0 9,9 9,7 9,7 9,6	9,8	0,2	2 %

TABLE N° 6

Précision des dosages de pentosanes dans le bois du pin d'Alep

Pentosanes % bois sec	Moyenne des résultats	Ecart maximum à la moyenne	Approximation relative
4,2 3,8 4,0 3,9 4,1	4,0	0,3	5 %

Pour le tissu ligneux de *Pinus halepensis*, l'approximation relative est de 2 % dans les dosages de mannanes et de 5 % dans les dosages de pentosanes.

Les tableaux ci-dessus montrent que les écarts obtenus pour un même échantillon sont relativement faibles. En conséquence, les méthodes de dosages choisies pourront être appliquées à l'étude systématique de la répartition des polysaccharides des tissus lignifiés dans les divers ordres botaniques. Il suffira de retenir les degrés d'approximation obtenus par ces dosages préliminaires. Les teneurs en mannanes et pentosanes sont exactes respectivement à 10 % et 3,8 % pour *Magnolia grandiflora*, 4,5 % et 5,5 % pour *Ginkyo biloba*, 2 % et 5 % pour *Pinus halepensis*.

VI. - DISCUSSION DE L'APPROXIMATION ET DE LA CONSTANCE DES CRITÈRES

1° Approximation des résultats

Les méthodes de dosages des mannanes et des pentosanes, que j'ai décrites et discutées plus haut, joignent à la simplicité d'exécution la meilleure précision. Les sources d'erreurs ont été écartées de manière à éviter une trop grande dispersion des résultats. Tous les échantillons ont été scrupuleusement analysés suivant les mêmes processus.

a) *Mannanes :*

Les approximations relatives pour les teneurs en mannanes des bois sont les suivantes :

Teneurs en mannanes	Approximation
Inférieures à 1 %	± 10 %
de 3 % à 5 %	± 4,5 %
de 10 % environ	± 2 %

L'approximation des résultats est d'un ordre comparable à celle obtenue par les chercheurs qui ont travaillé dans la même voie.

Hirst et Jones ont estimé que les résultats de leurs dosages des mannanes étaient établis à 10 % près. Roudier et Eberhard (1950 *a*, 1952 *b*, 1955) ont pensé obtenir les chiffres les plus constants avec la méthode d'hydrolyse partielle (celle que j'ai suivie). En utilisant la réaction classique à la phénylhydrazine, ils ont dosé les mannanes avec une reproductibilité de ± 1,5 % à ± 5 % en valeur relative, dans le cas des arbres Gymnospermes, et de ± 10 % dans le cas des arbres Angiospermes. Schorger (1917) et Wise (1944) ont évalué leurs erreurs à 5 % pour les dosages relatifs aux tissus ligneux des Gymnospermes.

b) *Pentosanes :*

Les méthodes qui permettent de déterminer les pentosanes sont encore loin, comme nous l'avons vu, d'avoir toute la rigueur souhaitable. Les approximations relatives pour les teneurs en pentosanes des bois sont les suivantes :

Teneur en pentosanes	Approximation relative
5 %	± 5 %
10 %	± 3,8 %

Günther et Tollens, Brissaud, Lhoste, Roudier et Eberhard, Pedinelli et Pessarelli ont estimé qu'ils avaient dosé le furfurol à 1 % ou 2 % près, l'hydrolyse des pentosanes se faisant (suivant les auteurs), avec un rendement variant entre 90 et 83 %. Hirst et Jones évaluent leurs erreurs à 7 ou 10 %.

L'approximation de mes dosages est donc nettement supérieure à toutes celles atteintes jusqu'à ce jour.

2° Constance des critères

Comme je viens de le démontrer, pour un même échantillon, les résultats sont pratiquement constants. Cependant, les analyses systématiques que j'ai faites sont valables dans la mesure où la répartition des mannanes et des pentosanes est suffisamment indépendante de l'âge du tissu ligneux et de l'organe dans lequel l'échantillon est prélevé. Il est, en effet, important de savoir si les polysaccharides sont répartis de manière uniforme dans les organes d'un même spécimen botanique, ou s'ils sont plus abondants dans certaines parties de l'organisme.

a) *Comparaison des résultats des dosages effectués à partir du cœur et de l'aubier* (fig. 1).

Les auteurs, qui, depuis plus d'un demi-siècle, débattent cette question, ne s'accordent pas sur les teneurs relatives du cœur et de l'aubier en polysaccharides.

En 1880, Thomsen a trouvé dans le cœur un pourcentage de pentosanes supérieur à celui de l'aubier, mais n'applique pas ce résultat à toutes les espèces. Schorger a trouvé plus de mannanes dans l'aubier que dans le cœur du pin. En 1923, Ritter et Fleck ont démontré que les bois du cœur d'Angiospermes sont plus riches en pentosanes que l'aubier et sont arrivés à des résultats inverses avec les Gymnospermes. Cependant, les différences ne sont pas nettement tranchées.

A partir de cette époque-là, les auteurs ont émis à ce sujet des opinions de plus en plus modérées.

Campbell et Booth ont pensé que tantôt le cœur, tantôt l'aubier a la plus grosse teneur en pentosanes. Wieterlack a écrit que les polysaccharides sont répartis à peu près uniformément dans une même section de tronc, en dépit des constitutions chimiques différentes du cœur et de l'aubier. Anderson fit la même remarque avec l'aubier.

Devant la diversité des résultats obtenus précédemment, j'ai tenu à évaluer la richesse du cœur et de l'aubier en mannanes et pentosanes. J'ai effectué cette vérification avec un fragment de tronc de *Pinus halepensis* mesurant 40 cm de diamètre environ. L'arbre a été abattu et l'échantillon prélevé immédiatement afin qu'il ne se produise aucun début d'hydrolyse ou d'attaque fongique avant l'utilisation de l'échantillon.

Les chiffres obtenus sont exposés dans le tableau ci-après.

REPARTITION DES POLYHOLOSIDES
DANS UN TRONC DE *PINUS HALEPENSIS*

Figure N° 1

Echantillon moy

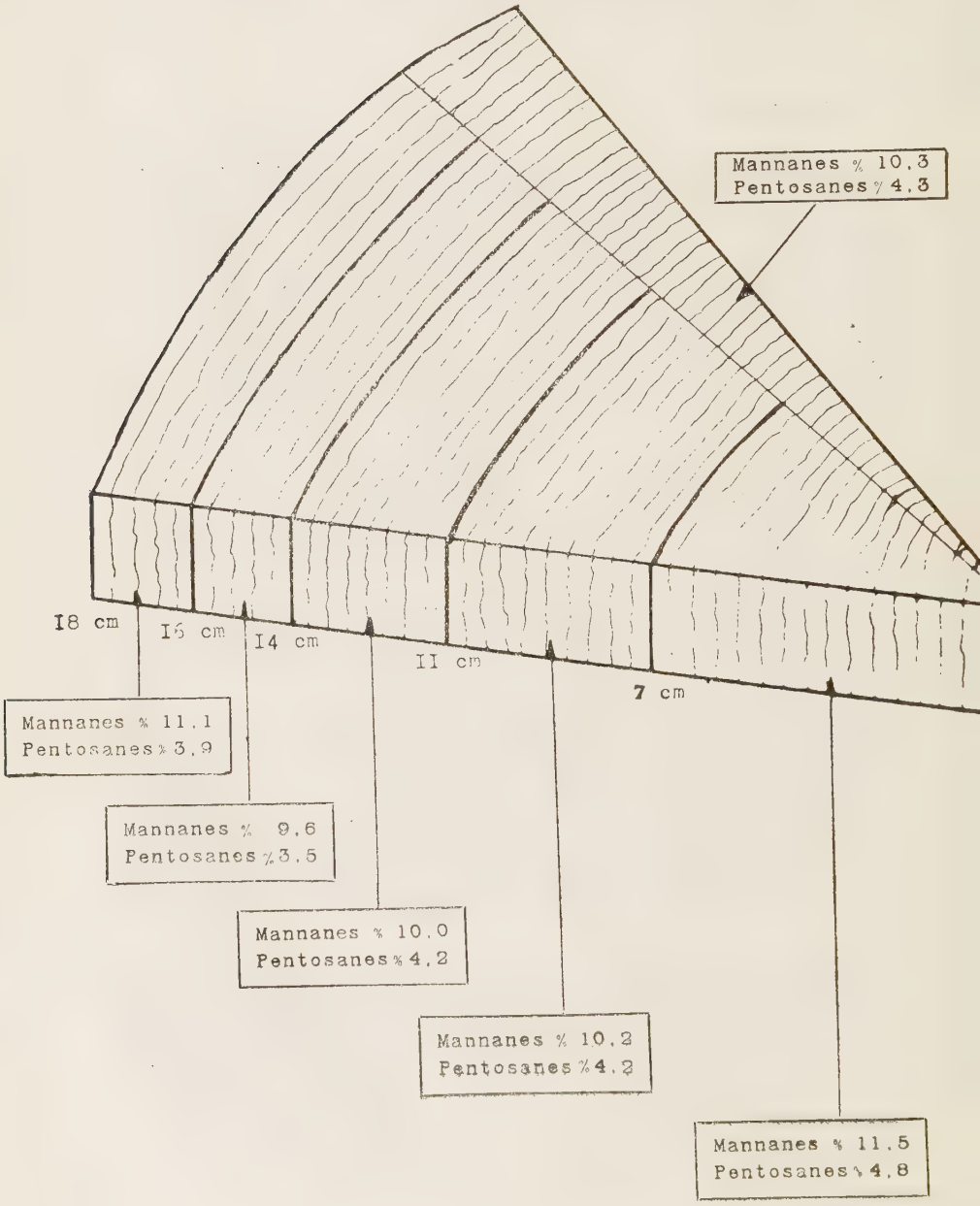


TABLE N° 7

Teneurs en mannanes et pentosanes du cœur et de l'aubier de *Pinus halepensis*

Etages des couches étudiées	Mannanes % bois sec	Pentosanes % bois sec
Tronc total de 36 cm de diam.	10,3	4,3
Tronc de 0 à 7 cm du centre	11,5	4,8
Tronc de 7 à 11 cm du centre	10,2	4,2
Tronc de 11 à 14 cm du centre	10,0	4,2
Tronc de 14 à 16 cm du centre	9,6	3,5
Tronc de 16 à 18 cm du centre	11,1	3,9

Ce tableau montre quelque irrégularité dans la répartition des polyholosides. La teneur en pentosanes du cœur semble plus élevée que celle de l'aubier. Mes résultats concernant les mannanes sont comparables à ceux qu'obtint SCHORGER. Je considère toutefois que ces différences sont insuffisantes (compte tenu des erreurs d'estimation) pour justifier une distinction entre les différents niveaux du bois.

b) *Variations obtenues suivant l'âge de l'échantillon* (fig. 2 et 3) :

Comme je l'ai déjà exposé, les jardins botaniques ne pouvaient pas me fournir des branches de diamètre constant. En outre, il n'y a pas chez une même espèce de rapport constant entre l'âge et le diamètre des branches.

Plusieurs auteurs (de CHALMOT, ISENBERG, PATY, etc.) n'ont pu mettre en évidence et de manière irréfutable les variations de la composition chimique du bois avec l'âge, surtout en ce qui concerne les polyholosides. J'ai donc été obligée de reprendre ce problème sur quelques espèces en ce qui concerne mannanes et pentosanes. J'ai recherché, pour plusieurs arbres, les pourcentages de ces polysaccharides dans des tiges de différents diamètres appartenant au même individu. Les résultats sont consignés dans les tableaux ci-dessous. Ces tableaux sont présentés comme précédemment (p. 55), suivant des teneurs croissantes en mannanes et décroissantes en pentosanes des espèces étudiées.

TABLE N° 8

Constance des teneurs en mannanes et pentosanes au cours des années chez *Magnolia grandiflora*

Organes étudiés et diamètres	Mannanes % bois sec	Pentosanes % bois sec
Branches de :		
0,5 à 1 cm de diamètre	0,33	13,6
1 à 2 cm de diamètre	0,31	13,2
2 à 3 cm de diamètre	0,29	13,4
3 à 4 cm de diamètre	0,27	12,6
4 à 5 cm de diamètre	0,31	12,5
5 à 6 cm de diamètre	0,28	13,0
6 à 7 cm de diamètre	0,30	12,7

TABLE N° 9

Constance des teneurs en mannanes et pentosanes au cours des années chez *Ginkyo biloba*

Organes étudiés et diamètres	Mannanes % bois sec	Pentosanes % bois sec
Branches de :		
0,1 à 0,5 cm de diamètre	4,9	4,1
0,6 à 1 cm de diamètre	4,5	4,2
2,3 cm de diamètre	4,7	4,6
3,3 cm de diamètre	4,2	5,6
5 cm de diamètre	4,8	4,1

TABLE N° 10

Constance des teneurs en mannanes et pentosanes au cours des années chez *Podocarpus grandiflora*

Organes étudiés et diamètres	Mannanes % bois sec	Pentosanes % bois sec
Branches de :		
0,1 à 0,4 cm de diamètre	4,6	5,6
0,4 à 1 cm de diamètre	4,2	5,8
1 à 2 cm de diamètre	4,5	5,0

TABLE N° 11

Constance des teneurs en mannanes et pentosanes au cours des années chez *Cupressus sempervirens*

Organes étudiés et diamètres	Mannanes % bois sec	Pentosanes % bois sec
Branches de diam. infér. à 0,5 cm	7,4	5,8
0,5 à 1 cm de diamètre	8,0	5,0
2,5 cm de diamètre	6,7	4,6
3,5 cm de diamètre	7,1	5,8
5 cm de diamètre	8,8	4,8

TABLE N° 12

Constance des teneurs en mannanes et pentosanes au cours des années chez *Pinus halepensis*

Organes étudiés et diamètres	Mannanes % bois sec	Pentosanes % bois sec
Branches de diam. infér. à 0,5 cm	9,5	5,4
de 0,5 à 0,8 cm de diamètre ..	9,4	4,7
0,8 à 1 cm de diamètre	10,5	4,7
1 à 1,5 cm de diamètre	9,9	3,8
1,5 à 2 cm de diamètre	9,7	3,6
2,5 cm de diamètre	9,8	3,0
3,5 cm de diamètre	9,6	4,1
5,5 cm de diamètre	10,1	4,5
7 cm de diamètre	9,5	4,2
10,5 cm de diamètre	10,4	3,7
14,5 cm de diamètre	10,0	3,9
Tronc de 36 cm de diamètre	10,3	4,3

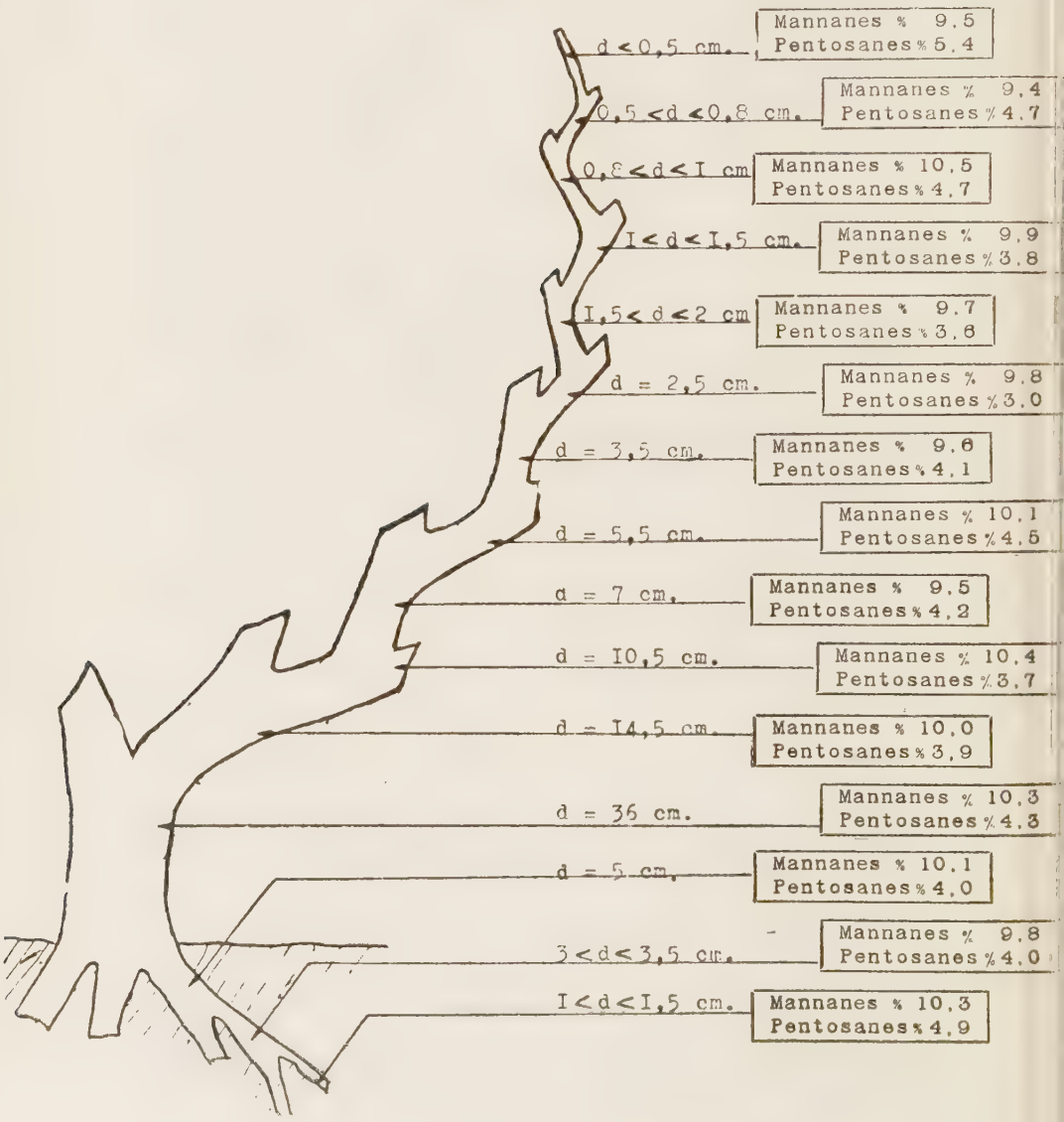
On peut déduire de ces résultats analytiques que les teneurs en mannanes et pentosanes d'un tissu ligneux ne varient pratiquement pas avec l'âge. On note seulement que les petites branches renferment toujours un pourcentage plus élevé de pentosanes que les branches moyennes.

c) *Variation des résultats dans les différents organes d'un même individu* (fig. 2 et 3) :

Bien que mon travail concerne essentiellement les tissus ligneux de branches, j'ai recherché si la répartition des polyholosides était la même dans les racines, le tronc, les branches et les feuilles d'un même arbre. Deux espèces ont été étudiées : pin d'Alep et le mélèze.

REPARTITION DES POLYHOLOSIDES EN FONCTION DE L'AGE ET DE L'ORGANE DANS LE BOIS DE *PINUS HALEPENSIS*

Figure N° 2



REPARTITION DES POLYHOLOSIDES EN FONCTION DE L'AGE ET DE L'ORGANE DANS LE BOIS DE *LARIX DECIDUA*

Figure N° 3

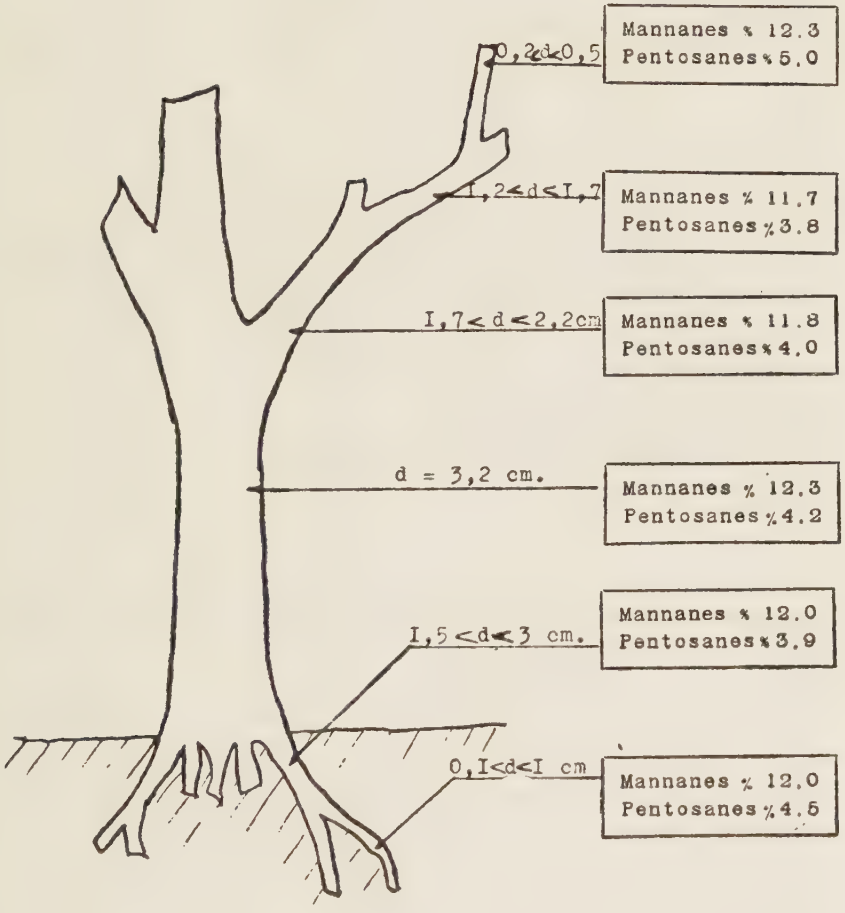


TABLE N° 13

Teneurs en mannanes et pentosanes suivant les organes chez *Pinus halepensis*

Organes étudiés et diamètres	Mannanes % bois sec	Pentosanes % bois sec
Moyenne des branches (table 12)	9,9	4,1
Tronc de 36 cm de diamètre	10,3	4,3
Racines de 1 à 1,5 cm de diam.	10,3	4,9
Racines de 3 à 3,5 cm de diam.	9,8	4,0
Racines de 4,5 à 5 cm de diam.	10,1	4,0
Feuilles	5,3	3,2

TABLE N° 14

Teneurs en mannanes et pentosanes suivant les organes chez *Larix decidua*

Organes étudiés et diamètres	Mannanes % bois sec	Pentosanes % bois sec
Branches de 0,2 à 0,5 cm de diam.	12,3	5,0
Branches de 1,2 à 1,7 cm de diam.	11,7	3,8
Branches de 1,7 à 2,2 cm de diam.	11,8	4,0
Tronc de 3,2 cm de diamètre ..	12,3	4,2
Racines de 0,1 à 1 cm de diam.	12,0	4,5
Racines de 1,5 à 3 cm de diam.	12,0	3,9
Feuilles	5,5	3,1

Les tableaux n° 13 et n° 14 montrent des teneurs en mannanes et pentosanes constantes dans tous les organes d'un même individu. Seules les feuilles, peu lignifiées, renferment beaucoup moins de polyholosides.

En conclusion, je peux dire que les méthodes analytiques fournissent une approximation suffisante dans les résultats. Les critères choisis varient peu dans un même individu, qu'on les recherche dans le bois de cœur ou d'aubier, ou dans des organes différents (les feuilles peu lignifiées étant mises à part) et dans des tissus ligneux d'âge divers. Les tableaux numéros 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 montrent combien ces variations sont faibles. Mes conclusions rejoignent, sur ce point, les travaux d'ANDERSON, CAMPBELL et BOOTH, RITTER et FLECK, SCHORGER, WIETERLACK et si, d'accord avec BERTRAND et BROOKS (1942), je trouve plus de pentosanes dans les petites

branches que dans les grosses ou dans les troncs, les différences accusées par mes résultats paraissent légèrement inférieures à celles données par ces deux derniers auteurs. En définitive, je considérerai que les teneurs des tissus ligneux en mannanes et pentosanes, quel que soit leur âge, peuvent servir de fondement aux recherches de biosystématique qui m'ont été proposées.

CHAPITRE TROISIEME

MANNANES ET PENTOSANES DANS LES TISSUS LIGNEUX DES PTÉRIDOPHYTES, DES PRÉPHANÉROGAMES ET DES PHANÉROGAMES

I. - PROVENANCE ET DÉTERMINATION DES ESPÈCES ANALYSÉES

J'ai résumé dans les tableaux ci-dessous la liste des plantes étudiées et, pour chaque espèce, la provenance, l'époque approximative de la récolte, l'organe analysé et ses dimensions.

J'ai essayé, pour mener à bien cette étude, de me procurer des espèces possédant ou des caractères archaïques ou une position systématique discutable. On trouvera, à côté de Cryptogames vasculaires, quelques Préphanérogames, le plus grand nombre possible de Gymnospermes, des genres isolés comme *Ephedra* et *Casuarina*, des Amentiflores, des Dicotylédones polycarpiques et quelques Monocotylédones.

J'ai étudié 94 espèces qui se répartissent comme suit :

5 Cryptogames vasculaires
6 Préphanérogames
37 Gymnospermes
2 Chlamydospermes

44 Angiospermes
- 1 Casuarinale
- 7 Amentiflores
- 1 Contortée
- 1 Saxifragale
- 5 Pariétales
- 25 Polycarpiques
- 4 Graminées

Dans les tableaux qui suivent, j'ai ordonné les plantes en suivant, autant que possible, la classification qui figure dans le Traité de Systématique de L. Emberger (1960). Cet ordre, évidemment, n'est pas étroitement respecté puisque je ne peux en donner, ici, qu'une représentation linéaire.

Classe	Ordre	Genres et espèces	Provenance	Epoque de la récolte	Organes et diamètres
PTERIDOPHYTES	Lycopodinées	*Lycopodium annotinum* D.C.	Wild See - Forêt Noire	Septembre	Plantes entières
	Articulées	*Equisetum ramosissimum* Poir.	Apt	Septembre	Tiges 0,3 à 0,8 cm
	Filicinées	*Polystichum Filix-mas* Roth.	Faculté Pharmacie Marseille	Novembre	Rhizomes
		Dicksonia antarctica Smith.	Royal Botan. Garden Kew	Novembre	Tige, 15 cm
		Cyathea canaliculata Smith.	Saint-Denis, La Réunion	Mai	Tige, 6 cm
PREPHANEROGAMES	Cycadales	*Dioon spinulosum* Dyer.	Royal Botan. Garden Kew	Octobre	Feuilles et bourgeons
		Stangeria eriopus Ktze.	Royal Botan. Garden Kew	Octobre	Feuilles et bourgeons
		Ceratozamia mexicana Brongn.	Royal Botan. Garden Kew	Octobre	Feuilles et bourgeons
		Encephalartos Lehmanni Lehm.	Royal Botan. Garden Kew	Octobre	Feuilles et bourgeons
		Cycas revoluta Thunb.	Monaco	Septembre	Feuilles et bourgeons
	Ginkyoales	*Ginkyo biloba* L.	Jardin Botanique Marseille	Septembre	Branches de 0,1 à 5 cm
GYMNOSPERMES	Pinales	*Abies pectinata* D.C.	Jardin Botanique Marseille	Septembre	Branches de 2,5 à 3,5 cm
		Pseudotsuga taxifolia Britton.	Royal Botan. Garden Kew	Octobre	Branches de 1,5 à 2,5 cm
		Tsuga canadensis Carr.	Royal Botan. Garden Kew	Octobre	Branches de 2 à 3 cm
		Picea excelsa Link.	Jardin Botanique Marseille	Octobre	Branches de 2 à 2,5 cm
		Pseudolarix amabilis Rehder.	Royal Botan. Garden Kew	Octobre	Branches de 2 à 3 cm
		Larix decidua Mill.	Montgenèvre	Septembre	Arbre entier
		Cedrus Libani Barrel.	Jardin Botanique Marseille	Novembre	Branches de 2 à 3 cm
		Pinus halepensis Mill.	Aix	Octobre	Tronc et branches
		» *laricio* Poir.	Jardin Botanique Marseille	Septembre	Branches de 2 à 3 cm
		» *pinaster* Lam.	Jardin Botanique Marseille	Septembre	Branches de 2 à 3 cm
		» *sylvestris* L.	Jardin Botanique Marseille	Septembre	Branches de 3 à 4 cm
	Araucariales	*Agathis australis* Steud.	Villa Thuret, Antibes	Septembre	Branches de 3 à 4 cm
		» *Dammara* Rich.	Royal Botan. Garden Kew	Octobre	Branches de 2 à 2,5 cm
		Araucaria Bidwillii Hook.	Villa Thuret, Antibes	Septembre	Branches de 2 à 2,5 cm
		» *brasiliana* Rich.	Villa Thuret, Antibes	Septembre	Branches de 2 à 2,5 cm
		» *Cunninghami* Sweet.	Royal Botan. Garden Kew	Octobre	Branches de 1,5 à 3 cm
	Podocarpales	*Podocarpus grandifolia* Endl.	Royal Botan. Garden Kew	Octobre	Branches de 3 cm
		» *neriifolia* D. Don.	Villa Thuret, Antibes	Septembre	Branches de 3 cm
		» *Totara* G. Benn.	Villa Thuret, Antibes	Septembre	Branches de 2 cm
	Cupressales	*Taxodium distichum* Rich.	Jardin Botanique Marseille	Septembre	Branches de 1,5 à 2,5 cm
		Cunninghamia lanceolata Lamb.	Royal Botan. Garden Kew	Octobre	Branches de 1,5 à 2 cm
		Sequoia sempervirens Endl.	Villa Thuret, Antibes	Septembre	Branches de 3 à 4 cm
		Cryptomeria japonica D. Don.	Villa Thuret, Antibes	Septembre	Branches de 2 à 2,5 cm

Classe	Ordre	Genres et espèces	Provenance	Epoque de la récolte	Organes et diamètres
GYMNOSPERMES	Cupressales	*Taiwania cryptomerioiodes* Hayata.	Villa Thuret, Antibes	Septembre	Branches de 1,5 à 2 cm
		Sciadopitys verticillata Sieb. et Zucc.	Royal Botan. Garden Kew	Octobre	Branches de 1,5 à 2 cm
		Juniperus phoenicea L.	Jardin Botanique Marseille	Septembre	Branches de 2 cm
		Chamaecyparis Lawsoniana Parl.	Royal Botan. Garden Kew	Octobre	Branches de 1,5 à 3 cm
		Cupressus glauca Lam.	Jardin Botanique Montpellier	Décembre	Branches de 2 à 3 cm
		» *sempervirens* L.	Aix	Septembre	Branches de 2 à 4 cm
		Thujopsis dolabrata Sieb. et Zucc.	Royal Botan. Garden, Kew	Octobre	Branches de 1,5 à 2 cm
		Thuya orientalis L.	Jardin Botanique Marseille	Septembre	Branches de 2 à 3 cm
		Libocedrus decurrens Torr.	Villa Thuret, Antibes	Septembre	Branches de 2 à 3 cm
		Fitzroya cupressoides Hook.	Royal Botan. Garden Kew	Octobre	Branches de 2 à 3 cm
	Taxales	*Taxus baccata* L.	Jardin Botanique Marseille	Octobre	Branches de 2 à 3 cm
		Torreya californica Torr.	Villa Thuret, Antibes	Octobre	Branches de 3 cm
		» *grandis* Fortune.	Jardin Botanique Marseillle	Octobre	Branches de 2 cm
		Cephalotaxus drupacea Sieb. et Zucc.	Jardin Botanique Marseillle	Octobre	Branches de 1,5 à 2,5 cm
CHLAMYDOSPERMES	Ephédrales	*Ephedra altissima* Del.	Saint-Jean-Cap-Ferrat	Septembre	Tiges de 1 à 2 cm
		» *distachya* L.	Jardin Botanique Marseille	Septembre	Tiges de 0,5 cm
ANGIOSPERMES DICOTYLEDONEES	Casuarinales	*Casuarina torulosa* Dryand.	Saint-Denis, La Réunion	Mai	Branches de 2 à 4 cm
	Amentiflores	*Fagus silvatica* L.	La Sainte-Baume	Novembre	Branches de 2 à 4 cm
		Quercus pubescens Willd.	La Sainte-Baume	Novembre	Branches de 2 à 4 cm
		Betula alba L.	Jardin Botanique Marseille	Novembre	Branches de 2 à 4 cm
		Corylus Avellana L.	Jardin Botanique Marseille	Novembre	Branches de 2 à 4 cm
		Salix alba L.	Jardin Botanique Marseille	Novembre	Branches de 1 à 2 cm
		Populus italica Duron. Harbk.	Jardin Botanique Marseille	Novembre	Branches de 2 à 3 cm
		Myrica cerifera L.	Jardin Botanique Marseille	Novembre	Branches de 2 à 3 cm
	Contortées	*Fraxinus excelsior* L.	Jardin Botanique Marseille	Octobre	Branches de 2 à 4 cm
	Pariétales	*Actinidia arguta* Frank et Sav.	Cluj Roumanie	Octobre	Branches de 2 à 3 cm
		» *callosa* Lindl.	Kornik ad Poznan, Pologne	Octobre	Branches de 2 à 3 cm
		» *chinensis* Planch.	La Léonina, Beaulieu-sur-Mer	Septembre	Branches de 2 cm
		» *Davidii* Franck.	Bronx Park New York	Octobre	Branches de 1 à 2 cm
		Hibbertia volubilis Andr.	La Léonina, Beaulieu-sur-Mer	Septembre	Branches de 1 à 2 cm

Classe	Ordre	Genres et espèces	Provenance	Epoque de la récolte	Organes et diamètres
ANGIOSPERMES DICOTYLEDONEES	Polycarpiques	*Eupomatia laurina* R. Br.	Royal Botan. Garden Kew	Octobre	Branches de 1,5 à 2,5 cm
		Annona cherimolia Mill.	Le Hamma, Alger	Octobre	Branches de 1,5 à 2,5 cm
		» *muricata* L.	Bronx Park, New York	Octobre	Branches de 1,5 à 2,5 cm
		» *squamosa* Del.	Mas Calendal, Cassis	Septembre	Branches de 1,5 à 2,5 cm
		Asimina triloba Dun.	Bronx Park, New York	Octobre	Branches de 2 à 3 cm
		Calycanthus laevigatus Willd.	Jardin Botanique Marseille	Septembre	Branches de 2 cm
		Chimonanthus fragrans Lindl.	Jardin Botanique Marseille	Septembre	Branches de 2 cm
		Schisandra chinensis C. Koch.	Kornik ad Poznan, Pologne	Octobre	Branches de 3,5 cm
		» *grandiflora* Hook et Thoms.	Royal Botan. Garden Kew	Octobre	Branches de 2 cm
		Illicium anisatum L.	Royal Botan. Garden Kew	Octobre	Branches de 2 à 3 cm
		Drimys Winterana Thell.	Royal Botan. Garden Kew	Octobre	Branches de 1,5 cm
		Magnolia grandiflora L.	Jardin Botanique Marseille	Septembre	Branches de 0,2 à 7 cm
		Liriodendron tulipifera L.	Le Hamma, Alger	Novembre	Branches de 1 à 3 cm
		Michelia Champaca L.	Saint-Denis, La Réunion	Mai	Branches de 1 à 3 cm
		» *figo* Spreng.	Royal Botan. Garden Kew	Octobre	Branches de 1 à 3 cm
		Manglietia insignis Benth et Hook.	Royal Botan. Garden Kew	Octobre	Branches de 1 à 3 cm
		Talauma Hodgsoni Hook et Thoms.	Royal Botan. Garden Kew	Octobre	Branches de 1 à 3 cm
		Berberis vulgaris L.	Jardin Botanique Marseille	Octobre	Branches de 1 à 2 cm
		Akebia quinata Decne.	Berlin - Dahlen	Octobre	Branches de 2 à 3 cm
		Decaisnea Fargesii Hook. et Thoms.	Kornik ad Poznan, Pologne	Octobre	Branches de 3 à 5 cm
		Holboellia latifolia Wall.	Royal Botan. Garden Kew	Octobre	Branches de 1,5 à 2 cm
		Cercidiphyllum japonicum Sieb. et Zucc.	Le Hamma, Alger	Octobre	Branches de 1,5 à 2 cm
		Euptelea polyandra Sieb. et Zucc.	Cluj, Roumanie	Octobre	Branches de 1,5 à 2 cm
		» *Davidiana* Baill.	Royal Botan. Garden Kew	Octobre	Branches de 1,5 à 2 cm
		Trochodendron aralioides Sieb. et Zucc.	Royal Botan. Garden Kew	Octobre	Branches de 2 à 3 cm
	Saxifragales	*Deutzia crenata* Sieb. et Zucc.	Jardin Botanique Marseille	Octobre	Branches de 3 à 4 cm
ANGIOSPERMES MONOCOTYLEDONEES	Graminées	*Hordeum distichum* L.	Jardin Botanique Marseille	Juillet	Tiges
		Triticum sativum Lam.	Jardin Botanique Marseille	Juillet	Tiges
		Secale cereale L.	Jardin Botanique Marseille	Juillet	Tiges
		Avena sativa L.	Jardin Botanique Marseille	Juillet	Tiges

II. - RÉSULTATS DES DOSAGES DES MANNANES ET DES PENTOSANES

L'interprétation des résultats de dosages doit tenir compte, en tout premier lieu, des possibilités d'erreurs que j'ai étudiées longuement au cours du précédent chapitre (cf. pp. 54, 55, 56, 57).

Lorsque, pour plusieurs espèces, les différences de teneurs en polysaccharides ne seront pas supérieures aux erreurs d'expériences (pour les mannanes de 2 à 10 %, pour les pentosanes de 3,8 à 5 %, suivant les espèces), on pourra conclure à une parenté possible. Lorsque des différences plus importantes se manifesteront, il sera difficile de considérer ces espèces comme phylogénétiquement voisines.

Les résultats des analyses, ordonnés suivant la classification adoptée par EMBERGER, sont reproduits dans les tableaux suivants :

TABLE N° 15

Résultats des dosages de mannanes et de pentosanes

CRYPTOGAMES VASCULAIRES

Familles	Genres et espèces	Mannanes % bois sec	Pentosanes % bois sec
Lycopodiacées	*Lycopodium annotinum* (tige)	4,8	4,7
	(plante entière)	3,5	3,5
	(feuilles)	2,3	3,0
Equisetacées	*Equisetum ramosissimum* (1)		4,2
Polypodiacées	*Polystichum Filix-mas* (rhizome)	2,9	5,5
Dicksoniacées	*Dicksonia antarctica* (tige)	4,7	3,7
Cyathéacées	*Cyathea canaliculata* (tige)	4,8	4,7

(1) Je n'ai pas obtenu de résultats pour les mannanes d'*Equisetum ramosissimum*. En effet, cette espèce contient dans ses tiges une forte proportion de silice qui, au cours de l'hydrolyse acide, est attaquée et dissoute dans l'hydrolysat. Au cours des opérations de concentration, elle fournit un gel de silice qui ne permet pas de doser les mannanes par les procédés habituels.

TABLE N° 16

Résultats des dosages de mannanes et de pentosanes

PREPHANEROGAMES

Familles	Genres et espèces	Mannanes % bois sec	Pentosanes % bois sec
Cycadacées	*Cycas revoluta*		
	(bourgeon)	3,1	4,3
	(rachis)	3,7	7,3
	(folioles)	1,9	4,6
	Ceratozamia mexicana		
	(rachis)	5,0	5,2
	(folioles)	4,2	5,5
	Encephalartos Lehmanni		
	(bourgeon)	2,8	3,8
	Stangeria eriopus		
	(rachis)	3,4	5,4
	(folioles)	2,6	4,8
	Dioon spinulosum		
	(rachis)	3,9	4,7
	(folioles)	2,3	4,8
Ginkyoacées	*Ginkyo biloba*	3,1	5,5

TABLE N° 17

Résultats des dosages de mannanes et de pentosanes

GYMNOSPERMES

Familles	Genres et espèces	Mannanes % bois sec	Pentosanes % bois sec
Pinacées	*Abies pectinata*	10,2	3,8
	Pseudotsuga taxifolia	8,5	4,0
	Tsuga canadensis	10	4,9
	Picea excelsa	10,8	3,6
	Pseudolarix amabilis	12,4	5,7
	Larix decidua	12,1	4,3
	Cedrus Libani	9,1	4,2
	Pinus halepensis	10,4	4,3
	» *laricio*	10	4,3
	» *pinaster*	10,7	2,9
	» *sylvestris*	11,1	3,2
Araucariacées	*Agathis australis*	9,1	4,5
	» *Dammara*	8,1	5,2
	Araucaria Bidwillii	8,2	5,0
	» *brasiliana*	8,6	6,2
	» *Cunninghami*	8,4	5,3
Podocarpacées	*Podocarpus grandiflora*	5,3	5,8
	» *neriifolia*	4,8	6,2
	» *Totara*	5,6	5,5
Taxodiacées	*Taxodium distichum*	9,7	3,4
	Cunninghamia lanceolata	9,0	4,4
	Sequoia sempervirens	8,2	4,3
	Cryptomeria japonica	7,2	6,4
	Taiwania cryptomerioides	7,6	5,9
	Sciadopitys verticillata	7,8	4,8
Cupressacées	*Juniperus phoenica*	5,6	7,3
	Chamaecyparis Lawsoniana.	7,5	6,3
	Cupressus glauca	5,9	5,2
	» *sempervirens*	6,7	4,6
	Thujopsis dolabrata	8,2	4,2
	Thuya orientalis	7,6	4,8
	Libocedrus decurrens	8,0	5,6
	Fitzroya cupressoides	6,7	5,0
Taxacées	*Taxus baccata*	7,6	5,2
	Torreya californica	6,5	4,3
	» *grandis*	7,8	3,9
Céphalotaxacées	*Cephalotaxus drupacea*	12,4	6,2

TABLE N° 18

Résultats des dosages de mannanes et de pentosanes

CHLAMYDOSPERMES

Familles	Genres et espèces	Mannanes % bois sec	Pentosanes % bois sec
Ephéracées	*Ephedra altissima*	1,5	11,0
	» *distachya*	1,6	8,7

TABLE N° 19

Résultats des dosages de mannanes et de pentosanes

ANGIOSPERMES GROUPE 1

Familles	Genres et espèces	Mannanes % bois sec	Pentosanes % bois sec
Casuarinacées	*Casuarina torulosa*	1,5	12,0

TABLE N° 20

Résultats des dosages de mannanes et de pentosanes

ANGIOSPERMES GROUPE 3

Familles	Genres et espèces	Mannanes % bois sec	Pentosanes % bois sec
Fagacées	*Fagus sylvatica*	0,37	10,7
	Quercus pubescens	0,44	12,0
Bétulacées	*Betula alba*	0,45	12,7
	Corylus Avellana	0,44	10,8
Salicacées	*Salix alba*	0,50	12,6
	Populus italica	0,58	10,9
Myricacées	*Myrica cerifera*	1,4	10,8

TABLE N° 21

Résultats des dosages de mannanes et de pentosanes

ANGIOSPERMES GROUPE 4

Familles	Genres et espèces	Mannanes % bois sec	Pentosanes % bois sec
Oléacées	*Fraxinus excelsior*	0,25	12,2

TABLE N° 22

Résultats des dosages de mannanes et de pentosanes

ANGIOSPERMES GROUPE 5

Familles	Genres et espèces	Mannanes % bois sec	Pentosanes % bois sec
Actinidiacées	*Actinidia arguta*	0,19	12,9
	» *callosa*	0,18	13,8
	» *chinensis*	0,15	13,0
	» *Davidii*	0,21	12,9
Dilléniacées	*Hibbertia volubilis* (1)		10,8
Magnoliacées	*Magnolia grandiflora*	0,30	12,9
	Liriodendron tulipifera	0,18	13,3
	Michelia Champaca	0,24	9,4
	» *figo*	0,23	11,7
	Manglietia insignis	0,24	9,5
	Talauma Hodgsoni	0,22	12,2
Wintéracées	*Illicium anisatum*	0,21	10,4
	Drimys Winterana	0,15	9,0
Schisandracées	*Schisandra chinensis*	0,20	11,6
	» *grandiflora*	0,16	9,2
Annonacées	*Annona cherimolia*	0,20	15,4
	» *muricata*	0,25	13,6
	» *squamosa*	0,22	13,6
	Asimina triloba	0,23	9,5
Eupomatiacées	*Eupomatia laurina*	0,19	8,3
Berbéridacées	*Berberis vulgaris*	0,14	8,5
Lardizabalacées	*Akebia quinata*	0,24	12,8
	Decaisnea Fargesii	0,35	11,0
	Holboellia latifolia	0,23	10,9
Tochodendracées	*Trochodendron aralioides* ...	0,22	11,0
Calycanthacées	*Calycanthus laevigatus*	0,23	8,4
	Chimonanthus fragrans	0,30	11,2
Euptéléacées	*Euptelea polyandra*	0,17	7,4
	» *Davidiana*	0,22	10,7
Cercidiphyllacées	*Cercidiphyllum japonicum* ..	0,20	7,5
Saxifragacées	*Deutzia crenata*	0,27	10,4
Graminées	*Hordeum distichum*	0,00	20,5
	Triticum sativum	0,00	20,6
	Secale cereale	0,00	18,5
	Avena sativa	0,00	18,8

(1) Je n'ai pu donner de résultat numérique valable pour *Hibbertia volubilis* ; l'échantillon était de trop petite taille pour permettre le dosage des mannanes.

On remarque que les taux des polysaccharides varient de 0,00 à 1,5 % pour les mannanes et de 7,4 à 20,5 % pour les pentosanes chez les Angiospermes, tandis que chez les Gymnospermes les teneurs en mannanes sont de 4,8 à 12,4 % et celles en pentosanes de 2,9 à 7,3 %. Il y a donc augmentation du pourcentage des mannanes et diminution de celui des pentosanes lorsqu'on passe du premier groupe au second.

On note, d'autre part, que chez les Cryptogames Vasculaires et les Préphanérogames, les taux de mannanes et de pentosanes sont assez voisins.

III. - DISCUSSION DES RÉSULTATS

Comparaison de mes résultats avec ceux de la littérature

Quand on compare les pourcentages de mannanes et de pentosanes mentionnés par les autres auteurs, on est frappé par la grande diversité des résultats. Il faut souligner que, la plupart du temps, ces résultats ont été empruntés à d'autres auteurs. Pour comparer exactement mes résultats avec ceux des autres chercheurs, je n'aurai donc recours qu'à des données acquises dans les mémoires originaux.

Je n'ai pas trouvé de résultats concernant les Préphanérogames et les Ptéridophytes qui n'ont sans doute jamais été analysés.

Je comparerai séparément les pourcentages de mannanes et ceux de pentosanes (cf. pp. 88, 89, 90).

a) *Les mannanes* (cf. table 23) :

Parmi les espèces Gymnospermes déjà étudiées, je constate une certaine identité de résultats avec les dosages de Roudier et Eberhard et de Bertrand.

On relèvera des écarts entre les teneurs en mannanes des bois de Dicotylédones « Apétales » données par Roudier et Eberhard car ils les ont obtenues après hydrolyse totale. Bertrand a trouvé moins de mannanes dans le genre *Ephedra* et point dans les bois d'arbres Angiospermes, ces divergences proviennent d'une trop grande dilution des solutions à doser cf. pp. 39, 40). Egalement pour cette raison, mes pourcentages de mannanes sont plus élevés que ceux de Schorger, Dore, Mac Millen, Wise et Ratliff.

b) *Les pentosanes* (cf. table 24) :

On s'étonnera des divergences dans les résultats indiqués par ce tableau. Elles s'expliquent par la diversité des méthodes de distillation et de dosage du furfurol.

Les auteurs, qui n'ont pas employé les tables de correction pour leurs calculs d'estimation du furfurol et des pentosanes, ont nécessairement obtenu des résultats différents.

Mes pourcentages sont comparables à ceux de Bertrand et Brooks, Iddles et Robins (1), Richter et Kurth. Ceux de

(1) Iddles et Robins ont employé, comme moi, la méthode de Powell et Whittaker.

Dore sont plus faibles. Ceux de de Chalmot et Tollens, Mac Millen et ses coll., Ritter et Fleck sont plus élevés, vraisemblablement, parce que ces auteurs n'ont pas pratiqué la double distillation.

On voit que les méthodes de dosage sont à l'origine de grandes divergences dans les résultats obtenus par les auteurs. Je ne puis prétendre avoir choisi la meilleure. Il suffit que les résultats soient reproductibles pour posséder une réelle valeur comparative.

TABLE N° 23

Comparaison entre mes résultats de dosages de mannanes et ceux de divers auteurs :

GENRES ET ESPECES	POURCENTAGES DE MANNANES DONNES PAR DIVERS AUTEURS								Mme ORCEL 1960
	BERTRAND 1899	DORE 1920	LEWIS et ali. 1944	Mac MILLEN et ali - 1933	ROUDIER et EBERHARD 1952	SCHORGER 1917	WISE et RATLIFF 1948	Mlle MORIZE 1953	
Paille de blé	0,0				0,00				0,00
Paille de seigle	0,0				0,00				0,00
Paille d'avoine	0,0				0,00				0,00
Populus italica	0,0								0,58
» *robusta*	0,0				0,98				
» *tremula*	0,0				0,64		1,5		
Betula alba	0,0						0,2		0,45
Quercus aquifolia (1)	0,0	0,0							
» *lyrata*	0,0						0,0		
» *pedunculata*	0,0				1,0				
» *pubescens*	0,0								0,44
» *rubra*	0,0						0,0		
Ephedra distachya	0,6								1,6
Podocarpus grandiflora									5,2
» *imbricata*								9,4	
» *nerifolia*									4,8
» *Totara*									5,6
Taxus baccata	7,9								7,6
Pinus sp.		6,6		7,0	10,8	5	7,8		
» *halepensis*									10,4
Cedrus Libani							5,1		9,1
Larix decidua									12,1
» *laricina*				5,8	10,7				
Picea excelsa					10,7				10,8
Pseudotsuga taxifolia			8,6				5,4		8,5
Abies pectinata	9,6						4,7		10,2
Sequoia sempervirens		3,21	8,8						8,2
Cryptomeria japonica						6,4			7,2
Cupressus semperivens	4,3								6,7
Juniperus phoenicea						4,3			5,6

(1) D'après l'*Index Kewensis*, ce nom de chêne, donné par l'auteur, est synonyme de *Quercus coccifera*.

TABLE N° 24

Comparaison entre mes résultats de dosages de pentosanes et ceux de divers auteurs

GENRES ET ESPECES	POURCENTAGES DE PENTOSANES DONNES PAR DIVERS AUTEURS							Mme ORCEL
	BERTRAND et BROOKS 1942	De CHALMOT et TOLLENS 1892	DORE 1920	IDDLES et ROBBINS 1933	Mac MILLEN et ali 1938	RITTER et KURTH 1946	RICHTER et FLECK 1922	1960
Paille d'avoine		22,2						18,8
Paille de blé		24,9						20,6
Casuarina torulosa						14,6		12,0
Populus italica								10,9
» *tremula*					15,5			
Betula alba								12,7
» *sp.*					20,6	16,5	19,9	
Fagus syltica		19,7		15,5		13,7		10,7
Quercus sp.				15,0			19,5	
» *pubescens*								12,0
» *rubra*				10,1				
Fraxinus excelsior								12,2
» *sp.*				14,0				
Acer saccharum				14,5	16,9	14,4	21,7	
Podocarpus grandiflora								5,8
» *imbricatus*						6,7		
» *nerifolia*								6,2
» *Totara*								5,5
Pinus halepensis								4,3
» *Lambertiana*			1,68					
» *laricio*								4,3
» *maritima*	4,9							2,9
» *ponderosa*	3,2	7,8	3,18			4,5	7,3	
» *sylvestris*	4,9							3,2
Laris vulgaris	4,3							4,3
Picea excelsa	4,6			4,6				3,6
Pseudotsuga taxifolia							6,0	4,0
Abies pectinata	3,6						8,8	3,8
Sequoia sempervirens			3,24				7,8	4,3
Libocedrus decurrens							10,6	5,6
Cupressus sempervirens		6,0						4,6
Chamaecyparis Lawsoniana							7,8	6,3

CHAPITRE QUATRIEME

CONCLUSIONS ET DISCUSSION GÉNÉRALES

I. - CONCLUSIONS CHIMIQUES

1° Constance des teneurs en polysaccharides dans un même individu

Les résultats obtenus au cours de ce travail montrent que les pourcentages de mannanes et de pentosanes sont vraisemblablement identiques dans tous les tissus ligneux. Les taux respectifs sont pratiquement constants dans tous les organes lignifiés quel que soit leur âge. Les tableaux 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 et les figures 1, 2, 3 concrétisent ces résultats. Ils sont valables pour tous les individus d'une même espèce.

Insistons sur la nécessité d'analyser des organes parfaitement lignifiés, car les organes jeunes ont toujours une teneur en pentosanes plus élevée que celle des grosses branches, plus âgées. Cette différence suggère, comme le pensent A. Guillemonat et d'autres auteurs (Phillips, Hibbert et ses coll., etc.), l'intervention des sucres dans le métabolisme de la lignine, les processus de lignification étant plus intenses dans les tissus jeunes.

2° Existe-t-il un rapport entre les mannanes et les pentosanes du tissu ligneux ?

A la suite des travaux de Nicolas (1924) sur les monoses et les polysaccharides, j'ai cherché à savoir si mannanes et pentosanes sont impliqués dans un même métabolisme. S'il en était ainsi, il existerait un rapport constant entre les teneurs en mannanes et celles en pentosanes dans un même individu. Or, j'ai montré que, dans un même individu, les pourcentages de ces polysaccharides sont à peu près constants. Ils ne varient que d'une espèce à l'autre. La comparaison des rapports des pourcentages de mannanes et de pentosanes n'a, dans ce cas, aucune signification, car, dans chaque espèce, le métabolisme quantitatif peut être modifié par la synthèse de substances spécifiques plus ou moins directement dérivées d'un des polysaccharides précités.

Par ailleurs, des recherches purement chimiques ne permettent pas de préciser si les polysaccharides en question

sont intégrés ou non dans les édifices moléculaires de la cellulose et de la lignine.

3° Existe-t-il un rapport entre la constitution anatomique d'un bois et sa teneur en mannanes et pentosanes ?

On sait que le bois des Gymnospermes est caractérisé par le fait qu'il est exclusivement constitué par des trachéides; le pourcentage des mannanes y varie de 4,8 % à 12,4 % et celui des pentosanes y atteint 7,3 %. Or, on connaît des Polycarpiques, Angiospermes authentiques — telles les Winteracées et les Trochodendracées — dont les bois présentent des trachéides comme les Gymnospermes. J'ai constaté que ces Polycarpiques, qui sont anatomiquement si proches des Gymnospermes, ont des teneurs en mannanes et pentosanes conformes à celles des Angiospermes typiques (cf. table 22). Donc, il n'existe pas de rapport certain entre la structure anatomique et la composition chimique d'une plante.

Mes recherches ont également montré que les Casuarinacées et les Myricacées possèdent un pourcentage relativement élevé de mannanes, ce qui en fait des Angiospermes un peu particulières. Bien qu'étant des Dicotylédones classiques, elles se rapprochent chimiquement des Ephédracées et même, jusqu'à plus ample informé, des Gymnospermes. En effet, nous ne connaissons, actuellement, aucune espèce d'Angiospermes ayant un taux de mannanes supérieur à celui des deux familles précitées. Le rapprochement avec les Ephédracées n'a rien pour nous surprendre car on sait depuis longtemps que les Chlamydospermes sont intermédiaires entre les Gymnospermes et les Angiospermes.

Quant aux Préphanérogames, leur bois est de type nettement gymnospermique mais, leurs teneurs en mannanes étant moins élevées, elles se rapprochent des Cryptogames Vasculaires. La position intermédiaire de ces végétaux est ainsi confirmée. Biochimiquement, certains Conifères, tels *Podocarpus* et *Juniperus phoenicea*, ont également ce caractère, sans que je puisse, ici, l'interpréter.

Il ne semble donc pas exister de relation entre la structure anatomique du bois et sa constitution en polysaccharides, au moins en ce qui concerne les mannanes et les pentosanes. Naturellement, cette conclusion devra être confirmée par l'analyse des autres sucres et par la recherche des réactions du métabolisme glucidique.

II. - SYNTHÈSE DES RÉSULTATS

Pour synthétiser les résultats obtenus, j'ai employé un mode de représentation graphique.

J'ai essayé plusieurs méthodes :

1° En prenant pour coordonnées les teneurs en mannanes et celles en pentosanes.

2° En portant sur l'axe des ordonnées les taux de mannanes et sur celui des abcisses, la somme des taux de mannanes et de pentosanes.

Ces deux procédés ne m'ayant pas donné satisfaction, j'ai utilisé, finalement, une troisième méthode : pour chaque espèce les abcisses représentant les pourcentages totaux de mannanes et de pentosanes et les ordonnées, les pourcentages de pentosanes (graphique n° 1).

On voit sur ce graphique que les espèces se répartissent en quatre groupes distincts : l'un qui représente les Cryptogames Vasculaires et les Préphanérogames, le deuxième, les Gymnospermes, le troisième les Chlamydospermes et certaines Angiospermes, le quatrième les autres Angiospermes étudiées. On y constate, également, que les points relatifs aux espèces d'une même famille sont localisés dans une aire relativement restreinte (ceci est surtout net pour les Angiospermes car les espèces de Gymnospermes sont, sur ce graphique, beaucoup plus dispersées que les Angiospermes, à cause de la diversité de leurs teneurs en mannanes). Toutefois, le nombre des espèces analysées est encore trop faible pour savoir si des rapprochements, observés sur le graphique, correspondent à des groupements naturels d'espèces. Les moyennes arithmétiques des pourcentages de mannanes et des pourcentages de pentosanes fournissent deux chiffres qui permettent de distinguer la famille.

Ces moyennes, obtenues pour chaque famille, sont indiquées pour toutes les espèces étudiées dans les tableaux suivants.

TABLE N° 25

Groupement des résultats de dosages par familles

Classes	Familles	Moyennes des pourcentages	
		Mannanes %	Pentosanes %
Ptéridophytes	Lycopodiacées	4,8	4,7
	Equisétacées		4,2
	Dicksoniacées	4,7	3,7
	Cyathéacées	4,8	4,7
	Polypodiacées	2,9	5,5
Préphanérogames	Cycadacées	3,5	4,8
	Ginkyoacées	3,1	5,5
Gymnospermes	Pinacées	10,5	4,1
	Araucariacées	8,5	5,2
	Podocarpacées	5,2	5,8
	Taxodiacées	8,3	4,9
	Cupressacées	7,0	5,4
	Taxacées	7,3	4,5
	Céphalotaxacées	12,4	6,2
Chlamydospermes	Ephédracées	1,6	9,9

TABLE N° 26

Groupement des résultats de dosages par familles

Angiospermes	Moyennes des pourcentages	
	Mannanes %	Pentosanes %
Casuarinacées	1,5	12,0
Myricacées	1,4	10,8
Salicacées	0,54	11,8
Bétulacées	0,45	11,8
Fagacées	0,41	11,4
Oléacées	0,25	12,2
Actinidiacées	0,18	13,2
Dilléniacées		10,8
Magnoliacées	0,24	11,5
Wintéracées	0,18	9,7
Schisandracées	0,18	10,4
Annonacées	0,23	13,0
Eupomatiacées	0,19	8,3
Berbéridacées	0,14	8,5
Lardizabalacées	0,27	11,6
Trochodendracées	0,22	11,0
Calycanthacées	0,27	9,8
Euptéléacées	0,20	9,1
Cercidiphyllacées	0,20	7,5
Saxifragacées	0,27	10,4
Graminées	0,00	19,6

La représentation graphique de ces moyennes (graphique n° 2), suivant la méthode indiquée plus haut, accentue l'isolement des groupes (Cryptogames Vasculaires, Préphanérogames, Gymnospermes, Chlamydospermes et Angiospermes).

J'ai cherché, par la suite, à utiliser les pourcentages moyens obtenus pour chaque famille, pour essayer d'étudier la phylogénèse de ces familles, en m'inspirant des travaux de Mac Nair, ceux-ci étant, comme les miens, biochimiques.

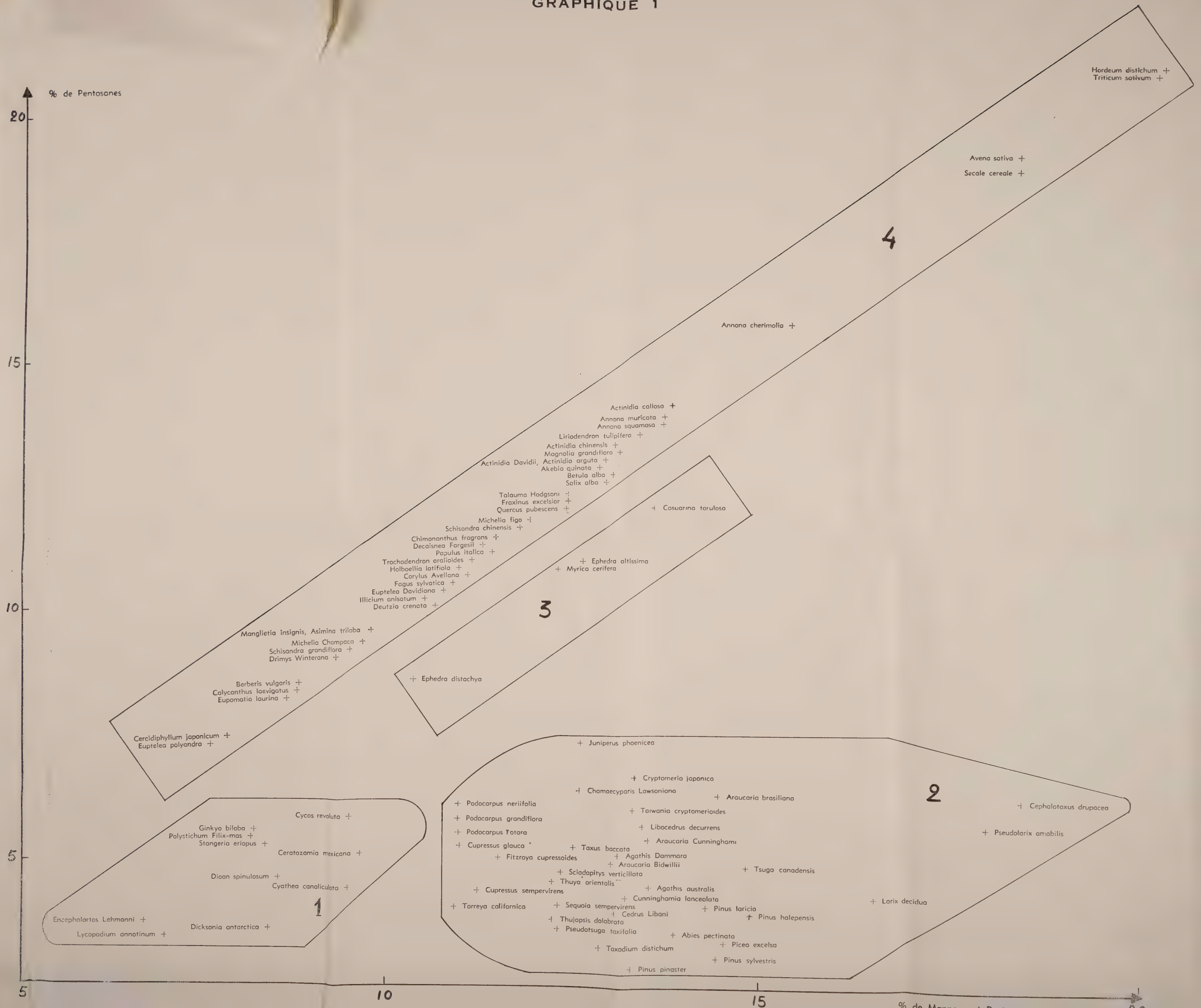
Cet auteur, d'après ses recherches chimiques, a classé les familles végétales d'après le poids moléculaire des alcaloïdes et des glucides, l'indice d'iode des glycérides, le poids spécifique et l'indice de réfraction des huiles volatiles. Les résultats obtenus se sont révélés, d'après l'auteur, rigoureusement correspondants à la classification de De Dalla Torre et Harms (1900-1907), qui n'est d'ailleurs qu'une représentation particulière de celle d'Angler et Prantl.

Mac Nair a conclu de ses études que, *dans les limites d'une zone climatique*, les propriétés physico-chimiques des produits élaborés varient en fonction du degré d'évolution de la famille. Les familles les plus évoluées produisant les alcaloïdes et les glucides à poids moléculaires les plus élevés, les glycérides à plus forts indices d'iode, les huiles volatiles à plus grands poids spécifiques et à indices de réfraction les plus bas.

En classant les familles d'après leurs teneurs en mannanes ou en pentosanes ou leurs teneurs globales en mannanes et pentosanes, j'ai obtenu une séquence de familles qui ne concorde en aucun point avec celle établie par les auteurs précités.

Ce résultat était prévisible, puisque la phylogénèse ne se déroule pas et ne s'est pas déroulée suivant une seule ligne directrice, mais plusieurs. La représentation linéaire de la systématique ne correspond aucunement avec la réalité des faits.

GRAPHIQUE 1


% de Pentosanes
20
15
10
5
5
10
15
20
% de Mannanes + Pentosanes
Hordeum distichum +
Triticum sativum +
Avena sativa +
Secale cereale +
4
Annona cherimolia +
Actinidia callosa +
Annona muricata +
Annona squamosa +
Liriodendron tulipifera +
Actinidia chinensis +
Magnolia grandiflora +
Actinidia Davidii, Actinidia arguta +
Akebia quinata +
Betula alba +
Salix alba +
Talauma Hodgsoni +
Fraxinus excelsior +
Quercus pubescens +
Michelia figo +
Schisandra chinensis +
Chimonanthus fragrans +
Decaisnea Fargesii +
Populus italica +
Trochodendron aralioides +
Holboellia latifiola +
Corylus Avellana +
Fagus sylvatica +
Euptelea Davidiana +
Illicium anisatum +
Deutzia crenata +
Manglietia insignis, Asimina triloba +
Michelia Champaca +
Schisandra grandiflora +
Drimys Winterana +
Berberis vulgaris +
Calycanthus laevigatus +
Eupomatia laurina +
Cercidiphyllum japonicum +
Euptelea polyandra +
3
Casuarina torulosa +
Ephedra altissima +
Myrica cerifera +
Ephedra distachya +
Juniperus phoenicea +
Cryptomeria japonica +
Chamaecyparis Lawsoniana +
Podocarpus neriifolia +
Podocarpus grandiflora +
Podocarpus Totara +
Cupressus glauca +
Taxus baccata +
Fitzroya cupressoides +
Araucaria brasiliana +
Taiwania cryptomerioides +
Libocedrus decurrens +
Araucaria Cunninghami +
Agathis Dammara +
Araucaria Bidwillii +
Sciadopitys verticillata +
Thuya orientalis +
Cupressus sempervirens +
Agathis australis +
Cunninghamia lanceolata +
Torreya californica +
Sequoia sempervirens +
Cedrus Libani +
Thujopsis dolabrata +
Pseudotsuga taxifolia +
Taxodium distichum +
Pinus pinaster +
Abies pectinata +
Picea excelsa +
Pinus sylvestris +
Pinus laricio +
Pinus halepensis +
Tsuga canadensis +
Larix decidua +
Cephalotaxus drupacea +
Pseudolarix amabilis +
2
Cycas revoluta +
Ginkyo biloba +
Polystichum Filix-mas +
Stangeria eriopus +
Ceratozamia mexicana +
Dioon spinulosum +
Cyathea canaliculata +
Encephalartos Lehmanni +
Dicksonia antarctica +
Lycopodium annotinum +
1

III. - CONCLUSIONS BOTANIQUES

J'ai cherché à tirer de mes résultats d'analyses des conclusions concernant la systématique des végétaux. Mes résultats confirment, dans leurs grandes lignes, les nouvelles théories. Il existe cependant quelques divergences. Elles s'expliquent par le fait que mon enquête est encore beaucoup trop fragmentaire pour permettre des généralisations sûres et par la nature même de la systématique, qui repose sur l'*ensemble des caractères* des taxons. Or, les caractères biochimiques n'en représentent qu'un. Mes résultats ne peuvent donc suffire à infirmer les modes de classification basés sur des critères classiques, notamment morphologiques, beaucoup mieux connus que les critères chimiques.

Le graphique n° 1 montre, que, chez les Cryptogames Vasculaires, les Préphanérogames et les Gymnospermes, les genres sont très dispersés. J'attribue ce résultat, d'une part à l'impossibilité d'étudier tous les représentants de ces familles, une grande partie appartenant à la flore tropicale et étant difficile à se procurer, d'autre part au fait que ces végétaux sont d'origine plus ancienne et que les espèces actuelles représentent des types isolés, par la disparition de beaucoup de membres de leur proche parenté.

Les Angiospermes, sur ce graphique, sont dispersées plus régulièrement; on sait que leur apparition est plus récente.

Il y a, entre la zone groupant les Gymnospermes et celle des Angiospermes, un hiatus assez suprenant, encore inexplicable.

On saura, également plus tard, en multipliant les analyses où sont les termes de passages entre Dicotylédones et Monocotylédones. Pour le moment, nous ne connaissons que les Graminées qui se trouvent isolées des autres Angiospermes. Je n'ai malheureusement pas tenu compte ici de résultats obtenus avec les Monocotylédones ligneuses (Palmiers, Liliacées arborescentes) dont je n'ai pu récolter, à ce jour, que des bois d'hiver.

La représentation graphique n° 2, donnée avec les pourcentages moyens de mannanes et de pentosanes qui caractérisent les diverses familles étudiées, montre de manière plus évidente encore l'isolement des différents groupes précédemment distingués.

La dispersion des familles qui constituent les Cryptogames Vasculaires, les Préphanérogames et les Gymnospermes s'accorde parfaitement avec l'hypothèse, admise actuellement, que ces taxons sont polyphylétiques. Pour les Conifères, par exemple, on admet aujourd'hui l'existence de cinq lignées dont les types vivants sont l'aboutissement phylogénétique actuel. On peut, par exemple, considérer d'après le graphique n° 2 que Taxacées et Cupressacées, d'une part, Araucariacées et Taxodiacées, d'autre part, sont situées sur des droites sensiblement parallèles, alors que Podocarpacées, Pinacées et Céphalotaxacées sont isolées. Cela justifierait, peut-être, l'existence des cinq phylums distincts signalés chez les Conifères.

Notons que Taxacées et Céphalotaxacées — que certains auteurs persistent à placer dans un même ordre, voire dans une même famille — sont considérablement éloignées sur le graphique et peuvent être placées dans deux ordres distincts, comme on a tendance à le faire aujourd'hui.

On remarque, également, l'isolement de deux familles rattachées aux Gymnospermes dans l'ancienne systématique : les Ginkyoacées et les Cycadacées. Ces deux familles sont situées à proximité de « l'aire » occupée par les Cryptogames Vasculaires. Ce résultat apporte de nouveaux arguments en faveur de l'existence d'une nouvelle grande unité végétale : celle des Préphanérogames, directement issue des Cryptogames Vasculaires et à l'origine des Phanérogames.

Les Ephédracées, Myricacées, Casuarinacées se situent entre les Angiospermes et les Gymnospermes dont elles ont, sans doute, retenu les caractères ancestraux. Ce résultat est confirmé par certains caractères anatomiques et morphologiques. Les inflorescences d'*Ephedra* ont une structure identique à celle des cônes des Conifères. Les Myricacées, classées dans les Amentiflores, ont, au moment de la fécondation, un ovaire incomplètement fermé et rappelent, pour cette raison, les Gymnospermes. Quant aux Casuarinacées, leur bois est formé de trachéides et de vaisseaux dont la structure rappelle, à la fois, les tissus de transfusion des Conifères et la vascularisation des Articulées (Cryptogames Vasculaires).

Dans le groupe des autres Angiospermes, les familles de Polycarpiques sont à peu près alignées. On peut admettre que toutes les familles situées sur la même droite peuvent leur être rattachées. Citons, en premier lieu, les Saxifragacées que les systématiciens considèrent bien comme des Rosales primitives issues d'une même souche commune aux Polycarpiques. Les Actinidiacées font partie des Pariétales, qui sont considérées, actuellement, comme un groupe également apparenté aux Polycarpiques.

Toutefois, les Oléacées, qui sont, d'après tous les systématiciens, éloignées du groupe des Polycarpiques, se situent également sur cette droite. Il est impossible, dans l'état actuel de nos connaissances, d'établir leur parenté certaine.

On remarque, dans le voisinage de cette même droite, les points correspondant aux familles des Salicacées, des Bétulacées et des Fagacées. Ces trois familles étaient rangées, jusqu'à présent, avec les Myricacées et d'autres familles, dans une seule unité : les Amentiflores. Récemment, Emberger (1960) a attiré l'attention sur l'hétérogénéité de cet ordre qui paraît nettement polyphylétique et devrait être démembré. Mes résultats confirment la manière de voir de cet auteur et conduiront, peut-être, au démembrement définitif de cet ordre.

Remarquons, en dernier lieu, la position des Graminées, sur la droite des Angiospermes. Il m'est encore impossible d'expliquer l'absence de points entre les Actinidiacées et les Graminées, car des recherches complémentaires seront entreprises notamment sur des Monocotylédones ligneuses, chez lesquelles se trouve peut-être la solution de l'énigme.

Aussi fragmentaires que soient ces recherches, j'espère qu'elles contribueront, jointes à des études ultérieures sur d'autres polysaccharides et allant plus profondément dans la structure de ces substances, à une connaissance plus approfondie de la constitution chimique des bois. Ce travail n'a d'autre prétention que d'être un point de départ de recherches chimiques nécessaire à l'étude des constituants des végétaux vasculaires, en vue de contribuer, par la chimie, à la découverte de leur phylogénèse et à la Taxonomie.

IV. - RÉSUMÉ

J'ai étudié les teneurs en mannanes et en pentosanes de 94 espèces appartenant aux Cryptogames Vasculaires, aux Préphanérogames, aux Gymnospermes, aux Chlamydospermes et aux Angiospermes.

Cette étude chimique a conduit aux résultats suivants :

1° Les mannanes sont plus largement répandus dans les tissus ligneux que ne l'avait montré G. BERTRAND.

2° Le taux de mannanes et de pentosanes est constant, quel que soit l'âge du tissu ligneux ou le niveau de ramification auquel sont faits les prélèvements.

3° Il n'y a pas de relation entre la structure anatomique d'un bois et sa teneur en polysaccharides : les Angiospermes, pourvues de trachéides comme les Gymnospermes (certaines Polycarpiques), ont des pourcentages de mannanes et de pentosanes comparables à ceux des Angiospermes typiques, à bois exclusivement formé de vaisseaux.

Ces résultats présentent un certain intérêt concernant la systématique.

1° Les Cycadales et les Ginkyoales, biochimiquement, ne s'apparentent pas aux Gymnospermes, mais aux Cryptogames Vasculaires. Ce caractère s'ajoute à tous les autres qui distinguent ces végétaux des Phanérogames et, notamment, des Gymnospermes.

2° Les Conifères représentent bien un groupe hétérogène. La biochimie met nettement en évidence le parallélisme des ordres vivants dans des lignées. Les Taxacées et les Céphalotaxacées représentent, peut-être, des ordres distincts.

3° Les Casuarinacées et les Myricacées, biochimiquement, peuvent être rapprochées des Ephédracées; à ce point de vue elles seraient donc intermédiaires entre les Gymnospermes et les Angiospermes. Les Myricacées doivent être éloignées des Amentiflores.

4° Les Saxifragacées sont bien des rosales primitives, voisines des Polycarpiques, auxquelles on rattache également les Pariétales.

BIBLIOGRAPHIE

Acker (L.), Diemair (W.), Pfeil (D.), 1954. — *Die Starke*, **6**, 241-46.
Adams (G.), Castagne (A.), 1951. — *Canad. chem. J.*, **29**, 109-45.
Al-Aish (M.), Brown (W.V.), 1958. — *Amer. J. Bot.*, 16-23.
Albahary (J.M.), 1908. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **44**, 1232-33 ; **45**, 131-33 ; **46**, 336-38.
Allen (E.W.), Tollens (B.), 1890. — *Liebigs Ann.*, **260**, 289-313.
Anderson (A.B.), 1944. — *J. industr. Engng. Chem.*, 662-63.
Anderson (E.), 1936. — *J. biol. Chem.*, **112**, 531-39.
Anderson (E.), 1936. — *Ann. Mo. Bot. Gard*, **23**, 457-509.
Anderson (E), 1937. — *Amer. Nat.*, **71**, 223-35.
Anderson (E), Abbe (E.C.), 1934. — *J. Arnold Arbor.*, **15**, 43-49.
Anderson (E.), Hubricht (L.), 1938. — *Bot. Gaz.*, **100**, 312-23.
Anderson (E.), Kinsman (S.J.), 1931. — *J. biol. Chem.*, **94**, 39-47.
Anderson (E.), Seigle (L.W.), Krznarich (P.W.), 1937. — *J. biol. Chem.*, **121**, 165-74.
André (E.), Carbouères (M.), Maille (M.), 1950. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **231**, 590-92.
Angell (S.), Norris (F.W.), Resch (C.E.), 1936. — *Biochem. J.*, 2146-54.
Ankermann (F.), 1927. — *Bot. Arch.*, **19**, 1-78.
Arnould (J.E.), 1854. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 39, 807-08.
Aronovsky (S.I.), Gortner (R.A.), 1930. — *J. industr. Engng. Chem.*, **22**, 941-45.
Augem (A.), 1928. — *Rev. gén. Bot.*, **40**, 591-605.
Augestad (I.), Berner (E.), Weigner (E.), 1953. — *Chem. Ind. Rev.*, 376-77.
Babo (L. von), 1853. — *Liebigs Ann.*, **85**, 100-02.
Bailey (I.W.), 1910. — *Bot. Gaz.*, **50**, 374-80.
Baker (B.), Hulton (J.F.E.), 1916. — *Analyst*, **41**, 294-97.
Baker (B.), Hulton (J.F.E.), 1917. — *J. chem. Soc. London*, **III**, 121-30.
Baker (R.T.), Smith (H.G.), 1902. — *Researches on the Eucalyptus especially in regard to their essential oils*, Sidney.
Barner (J.), Burghard (H.), 1927. — *Bibliotheca Botanica Stuttgart.*
Barner (J.), Helwig (B.), 1927. — *Biol. bot. Heft*, 94-101.
Barry (V.C.), Dillon (T.), 1940. — *La Nature*, 146-620.
Barta (L.), 1934. — *Biochem. Z.*, **274**, 212-19.
Bateman (E.), Beglinger (E.), 1929. — *Proc. Amer. Wood Pres. Ass.*, **25**, 193-201.
Bate-Smith (E.C.), Lerner (N.H.), 1954. — *Biochem. J.*, 126-32.
Bathurst (N.O.), Allison (R.M), 1948 — *N.Z.J. Sci. Tech.*, **31**, 1-14.
Bauhin (C.), 1623. — *Theatri Botanici*, Basel.
Beadle (G.W.), 1945. — *Chem. Rev.*, **37**, 15-96.
Beadle (G.W.), 1945. — *Physiol. Rev.*, **25**, 643-63.
Beadle (G.W.), 1946. — *Amer. Scientist.*, **34**, 31-76.
Bechamp (A.), 1856. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 42, 1210-13.
Bell (D.J.), 1932. — *Biochem. J.*, **26**, 590-608.
Bersin (Th.), Müller (A.), 1952. — *Helv. chim. Acta*, **35**, 475-78.
Berthelot, 1904. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **139**, 693-711, 761-73.
Bertrand (G.), 1891. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, **5**, 554-57.
Bertrand (G.), 1892. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, **7**, 499-502.
Bertrand (G.), 1892. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **114**, 1492-94.
Bertrand (G.), 1899. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **129**, 1025-28.
Bertrand (G.), 1900. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, **23**, 66-88.

Bertrand (G.), 1936. — *Ann. Fermentations*, **1**, 577-96.
Bertrand (G.), Brooks (G.), 1936. — *Ann. Fermentations*, **2**, 513-40.
Bertrand (G.), Brooks (G.), 1937. — *Ann. Off. Combust. Liq.*, **5**, 905-21.
Bertrand (G.), Brooks (G.), 1937. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **204**, 162-64.
Bertrand (G.), Brooks (G.), 1938. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **206**, 293-95.
Bertrand (G.), Brooks (G.), 1941. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **212**, 739-43.
Bertrand (G.), Brooks (G.), 1941. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **213**, 961-63.
Bertrand (G.), Brooks (G.), 1942. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **214**, 295-98.
Bertrand (G.), Levy (G.), 1931. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **198**, 525-28.
Bertrand (G.), Mokragnatz (M.), 1930. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **190**, 21-25.
Bertrand (G.), Perietzeanu (D.J.), 1927. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **184**, 645-49.
Bertrand (G.), Perietzeanu (D.J.), 1927. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **184**, 1616-18.
Bertrand (G.), Rosenblatt (M.), 1928. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **187**, 266-70.
Bertrand (G.), Rosenblatt (M.), 1930. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **190**, 985-88.
Bertrand (G.), Voronga-Spirt (C.), 1929. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **188**, 1199-1202.
Bertrand (G.), Voronga-Spirt (C.), 1929. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **189**, 73-75.
Berg (H. von), 1932. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **50**, 91-106.
Berger (F.), 1933. — *Beitr. Pflanzenz.*, **20**, 221-26.
Bezanger-Beauquesne (L.), 1958. — *Bull. Soc. bot. Fr.*, 266-270.
Biddle (H.C.), 1912. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **45**, 526-28.
Bitzek (E.), 1928. — *Bot. Arch.*, **22**, 257-384.
Blakmann (F.F.), 1921. — *New Phytol.*, **20**, 2-9.
Bland (D.E.), 1949. — *Nature*, London, **164**, 1093.
Blaringhem (L.), 1926. — *Rev. Bot. appl.*, **56**, 193-204 ; **57**, 282-97.
Blaringhem (L.), 1926. — *Rev. Path. vég.*, **13**, 186-89.
Blaringhem (L.), 1926. — *Bull. Soc. bot. Fr.*, **73**, 353-56.
Blaringhem (L.), 1926. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **182**, 278-79.
Blaringhem (L.), 1926. — *Bull. Soc. bot. Fr.*, **72**, 1051-58.
Blaringhem (L.), 1927. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **185**, 1208-10.
Blaringhem (L.), 1928. — *Principes et formules de l'hérédité mendelienne*. Paris, Gauthier-Villars, 195 p.
Bonner (J.), 1950. — *Plant biochemistry*. New York, Academic Press, 537 p.
Börner (J.), 1927. — *Serodiagnostische Verwandtschaftsforschungen innerhalb der Geraniales, Sapindales, Rhamnales, Malvales*. Dissertation, Berlin.
Bourquelot (E.), 1889 à 1893. — *Bull. Soc. mycol. Fr.*
Bourquelot (E.), Herissey (H.), 1899. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **129**, 228-31, 391-93, 614-16.
Bourquelot (E.), Herissey (H.), 1900. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **130**, 42-4, 340-42, 731-33, 1719-21 ; **131**, 903-5 ; **133**, 49-52, 302-4.
Bourquelot (E.), Herissey (H.), 1901. — *J. Pharm. Chem.*, Paris, **14**, 193-97.
Bourquelot (E.), Herissey (H.), 1903. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **136**, 1404-6.
Bourquelot (E.), Laurent (J.), 1900. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **131**, 276-78.
Boyden (A.), 1934. — *Amer. Nat.*, **68**, 516-36.
Boyden (A.), 1940. — *Trans. N. Y. Acad. Sci.*, **2**, 195-201.
Braconnot (H.), 1819. — *Ann. Chim. Phys.*, **12**, 172-95.
Bray (M.W.), Livingston (R.), 1928. — *Paper Tr. J.*, **87**, 59-65.
Breddy (L.J.), Jones (J.K.N.), 1945. — *J. Chem. Soc.*, London, **2**, 738-39.
Brierly (W.B.), 1931. — *Ann. appl. Biol.*, **18**, 420-34.
Brink (R.A.), 1927. — *Amer. Nat.*, **61**, 280-83.
Brink (R.A.), 1930. — *Quart. Rev. Biol.*, **4**, 520-43.
Brissaud (L.), 1947. — *Mém. Serv. chim. Etat*, **33**, 75-82.
Brissaud (L.), Roudier (A.), Lhoste (P.), Eberhard (L.), 1950. — *Mém. Serv. chim. Etat*, **35**, 57-78.
Browe (C.A.), Tollens (B.), 1902. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **35**, 1457-67.
Brown (F.E.), Elton (R.L.), 1932. — *Iowa St. Coll. J. Sci.*, **7**, 29-33.
Brunet (D.), Laurent (A.M.), 1945 — *Ann Pharm. Fr.*, **3**, 33-36.
Buhr (H.), 1937. — *Bot. Jb.*, **68**, 142-98.

Buxbaum (F.), 1951. — *Grundlagen und Methoden einer Erneuerung der Systematik der höheren Pflanzen*, Wien, 224 p.
Bywater (R.A.S.), Haworth (W.N.), Hirst (E.L.), Peat (S.), 1937. — *J. chem. Soc. London*, 1983-88.
Cake (W.E.), Bartlett (H.H.), 1922. — *J. biol. Chem.*, **51**, 93-102.
Cameron (T.W. M.), 1952. — *Endeavour*, **11**, 144-93.
Campbell (W.G.), Bamford (K.F.), 1940. — *J. Soc. Chem. Ind.*, **58**, 180-85. (*Bull. Soc. chim. Fr.*, 319, extrait.)
Campbell (W.G.), Booth (J.), 1930. — *Biochem. J.*, 641-48, 756-62.
Campbell (W.G.), Bryant (S.A.), Swann (G.), 1937. — *Biochem. J.*, **31**, 1285-88.
Campbell (W.G.), Mac Gowan (J.C.), Bryant (S.A.), 1938. — *Biochem. J.*, **32**, 2138-41.
Campbell (W.G.), Smith (L.H.), 1937. — *Biochem. J.*, **31**, 535-38.
Candolle (A.P. de), 1833. — *Introduction à l'étude de la botanique ou traité élémentaire de cette science*. Paris, Roret, 2 vol.
Carles (J.), 1934. — *Chimisme et classification chez les Iris*. Thèse, Fac. Sci., Paris.
Castoro (N.), 1907. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, **2**, 542, extrait.
Causse (H.), 1896. — *C.R. Acad. Sci., Paris*, **122**, 1274-77.
Chadefaut (M.), 1936. — *Bull. Soc. bot. Fr.*, 586-92.
Chadefaud (M.), 1944. — *Rev. sci. Paris*, 244-46.
Chadefaud (M.), 1946. — *Rev. sci. Paris*, 502-9.
Chalmot (G. de), 1893 *a*). — *Amer. chem. J.*, 21-38.
Chalmot (G. de), 1893 *b*). — *Amer. chem. J.*, 218-28, 276-85.
Chalmot (G. de), 1894. — *Amer. chem. J.*, **16**, 589-611.
Chalmot (G. de), Tollens (B.), 1892. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **24**, 694-95.
Champenois (G.), 1901. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **133**, 885-87.
Chanda (S.K.), Hirst (E.L.), Percival (E.G.), 1951. — *J. chem. Soc. London*, 1240-46.
Chastaignet (J.), 1948. — *Mém. Serv. chim. Etat*, **34**, 255-72.
Chester (K.S.), 1937. — *Quart. Rev. Biol.*, **12**, 19-46, 165-90.
Chopin (M.), 1939. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **209**, 236-37.
Cifonelli (J.A.), Smith (F.), 1954. — *Analyt. Chem.*, **26**, 1132-34.
Clark (A.M.), 1919. — *Contributions Bot. Lab. Univ. Pennylvania*, **4**, 105-143.
Clark (E.P.), 1922. — *J. biol. Chem*, 1-2.
Classen (A.), 1899. — *Chem. Abstr.*, 1914, 2203-04, extrait.
Claus (E.P.), 1944. — *Proc. Pennsylvania Acad. Sci.*, **18**, 24-29.
Cohen (W.E.), Charles (A.G.), Jamieson (A.B.), 1933. — *Australia Counc. Sci. Ind. Res. Pamph.*, **44**, 522.
Cohen (W.E.), Dadswell (H.E.), 1931. — *Australia Counc. Sci. Ind. Res. Pamph.*, 622-27.
Cole (H.I.), Cardoso (H.T.), 1939. — *J. amer. chem. Soc.*, **61**, 2349-51.
Colin (H.), 1935. — *Rev. gén. Sci. pur. appl.*, **46**, 185-87.
Colin (H.), 1945. — *La chimie des plantes*. Paris, Flammarion, 314 p.
Colin (H.), Belval (H.), 1937. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **205**, 191-3.
Colin (H.), Carles (J.), 1934. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **198**, 1257-59.
Conférence technique périodique de la cellulose, 1950. — *Mém. Serv. chim. Etat*, **35**, 7-11.
Conrad (M.), Reinbach (H.), 1901. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **34**, 1339-44.
Conradi (A.), 1926. — *Bot. Arch.*, **14**, 74-137.
Consden (R.), Gordon (A.H.), Martin (J.P.), 1944. — *Biochem. J.*, **38**, 224-32.
Constance (L.), 1957. — *Amer. J. Bot.*, 88-92.
Cook (J.W.), 1952. — *Progress in organic chemistry*. London, Butterworths Scient. Publ., 3 vol., 772 p.
Cormack (W.), 1900. — *J. chem. Soc. London*, **77**, 990-92.
Councler (F.), 1892. — *Chem. Z.*, **16**, 1719-36.
Councler (F.), 1894. — *Chem. Z.*, **18**, 966-1001.
Creighton (R.H.J.), Hibbert (H.), 1944. — *J. amer. chem. Soc.*, 37-8.

Creighton (R.H.J.), Gibbs (D.R.), Hibbert (H.), 1944. — *J. amer. chem. Soc.*, 32-37.
Crocker (E.C.), 1921. — *J. industr. Engng Chem.*, **13**, 625-27.
Crocker (E.C.), 1933. — *Bot. Gaz.*, **35**, 168-73.
Cross (C.F.), Bevan (E.J.), 1885. — *Cellulose*. London, Gründer et Teilhader, 310 p.
Cross (C.F.), Bevan (E.J.), Beadle (C.), 1894. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **27**, 1061-65.
Cuenot (L.), Rostand (J.), 1936. — *Introduction à la génétique*. Paris, Tourmier et Constans, 136 p.
Cugnac (A. de), 1930. — *Recherches sur les glucides des Graminées*. Paris, Masson, 129 p.
Cugnac (A. de), 1940. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **211**, 143-46.
Czapek (F.), 1899. — *Hoppe-Seyl. Z.*, **27**, 141-66.
Daoud (K.M.), Ling (A.R.), 1931. — *Chem. Ind. Rev.*, 379 t - 382 t.
Dean (A.L.), Tower (G.E.), 1907. — *J. amer. chem. Soc.*, **29**, 1119-25.
De Dalla Torre (C.G.), Harms (H.), 1900-1907 — *Genera siphonogamarum ad systema Englerianum conscripta*. Leipzig, Sumtibus Guilelmi Engelmann, 921 p.
Delaveau (P.), 1957. — *Bull. Soc. bot. Fr*, **104**, 153-55, 224-30.
Delga (J.), 1947. — *Mém. Serv. chim. Etat*, **33**, 7-73.
Deshpande (D.D.), 1930. — *J. indian chem. Soc.*, **13**, 110-12.
Dillemann (G.), 1954. — *8e Congr. Intern. Bot.*, Paris, fasc. 14, 26-8.
Döbereiner (J.W.), 1831. — *Liebigs Ann.*, **3**, 141-6.
Doll (C.), 1943. — *Mém. Serv. chim. Etat*, **30**, 189-93.
Dore (W.H.), 1919. — *J. industr. Engng Chem.*, 556-63.
Dore (W.H.), 1920 *a*). — *J. industr. Engng Chem.*, **12**, 264-9.
Dore (W.H.), 1920 *b*). — *J. indust. Engng Chem.*, 472-6.
Dore (W.H.), 1920 *c*). — *J. industr. Engng Chem.*, 476-9.
Dore (W.H.), 1920 *d*). — *J. indust. Engng Chem.*, **12**, 984-7.
Dormer (K.J.), 1945. — *Ann. Bot. London*, 141-53.
Dox (A.W.), Plaisance (G.P.), 1916. — *Amer. chem. Soc.*, **38**, 2156-64.
Doyle (J.), Clinch (P.), 1928. — *Proc. roy. Irish Acad.*, Sect. B, **38**, 116-27.
Dubat (G.), 1901. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **133**, 942-4.
Dubut (G.), 1902. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, **27**, 127-8.
Duclaux (J), Champetier (G.), 1938. — *Traité de chimie organique*. Paris, Masson, 1700 p.
Duncan (I.J.), 1943. — *J. industr. Engng Chem.*, ser. anal., 162-4.
Dykes (W.R.), 1913. — *The genus Iris*. Cambridge, Univ. Press.
Eastham (A.M.), Fischer (H.E.), Kulka (M.), Hibbert (H.), 1944. — *J. amer. chem. Soc.*, 26-32.
Edward (J.T.), Waldras (D.M.), 1952. — *J. chem. Soc. London*, 3631-4.
Effront (J.), 1897 *a*). — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **127**, 38-40.
Effront (J.), 1897 *b*). — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **127**, 116-8.
Eguchi (H.), Wada (H.), 1951. — *J. Soc. Text. Cellulose Indr. Japan*, **7**, 92-4. (Chem. Abstr., 1952, 5840 *c*, extrait.)
Ehrenstein (M.), 1926. — *Helv. chim. Acta*, **9**, 332-6.
Ehrenthal (I.), Montgomery (R.), Smith (F.), 1954. — *J. amer. chem. Soc.*, 5509-14.
Eisentrager (O.), 1927. — *Beitr. Biol. Pfl.*, 1-16.
Ellet (W.B.), Tollens (B.), 1905. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **38**, 492-9.
Emberger (L.), 1949 *a*). — *C.R Acad. Sci.*, Paris, 229, 960-3.
Emberger (L.), 1949 *b*). — *Ann. Sci. Nat. (A) Bot.*, **10**, 131-44.
Emberger (L.), 1952. — *Rec. Inst. Bot. Montpellier*, **5**, 11-4.
Emberger (L.), 1960. — *Traité de Botanique* (Systématique). Paris, Masson et Cie.
Engler (A.), Prantl (K.), 1925. — *Die natürlichen Pflanzenfamilien*. Leipzig, Engelmann.
Erdtman (H.), 1949 *a*). — *Tappi*, **32**, 305-10.
Erdtman (H.), 1949 *b*). — *Fmrs'Rev. Res.*, **48**, 449-56, 461-70, 473-9.

ERDTMAN (H.), 1952. — In « COOK (J.W.), *Progress in organic chemistry* », Bd. 22, vol. 1.
ERDTMAN (H.), 1956. — In « TODD, *Perspectives in organic chemistry* », Bd. 453-94.
EULER (H.), 1908. — *Gründlagerung Ergebnisse der Pflanzenchemie.* Leipzig, Engelmann, 238 p.
EVANS (M.R.), 1930. — *An experimental investigation of the Mäule color reaction.* Univ. College, Cardiff, 165 p.
EVANS (M.R.), 1948. — *An introduction to color.* New York, Wiley, 340 p.
EYNON (L.), LANE (J.H.), 1912. — *Analyst,* **37**, 41-6.
FAGERLIND (F.), 1947. — *Ark. Bot. Stockholm,* **33**, 1-57.
FAGERLIND (F.), 1954. — *Svensk. Bot. Tidskr.,* **48**, 449-70.
FAVRE-DUCHARTRE (M.), 1943. — *Bull. Soc. Bot. Fr.,* 111-6.
FISCHER (E.), 1884. — *Ber. dtsch. chem. Ges.,* **17**, 572-84.
FISCHER (E.), 1887. — *Ber. dtsch. chem. Ges.,* **20**, 821-4.
FISCHER (E.), 1888. — *Ber. dtsch. chem. Ges.,* **21**, 988-92, 2631-4.
FISCHER (E.), 1890. — *Ber. dtsch. chem. Ges.,* 370-94.
FISCHER (E.), 1891. — *Ber. dtsch. chem. Ges.,* 539-46.
FISCHER (E.), HIRSCHBERGER (J.), 1888. — *Ber. dtsch. chem. Ges.,* **21**, 1805-9 ; **22**, 365-76, 1155-6, 3218-24.
FISCHER (E.), STAHEL (R.), 1891. — *Ber. dtsch chem. Ges.,* 528-39.
FISCHER (H.E.), KULKA (M.), HIBBERT (H.), 1944. — *J. amer. chem. Soc.,* 598-601.
FLATAU (J.), LABBE (H.), 1898. — *Bull. Soc. chim. Fr.,* **19**, 408.
FLEURY (P.), POIROT (G.), 1922. — *J. Pharm. Chim. Paris,* 87-96.
FLINT (E.R.), TOLLENS (B.), 1892. — *Ber. dtsch. chem. Ges.,* **25**, 2912-7.
FLOHIL (J.T.), 1910. — *Analyst,* **36**, 161.
FLOOD (A.), HIRST (E.L.), JONES (J.N.), 1948. — *J. chem. Soc. London,* 1679-83.
FLORIN (R.), 1952. — *Année biol.,* 99-108.
FONDARD (L.), GAUTHIER (F.), 1910. — *C.R. Acad. Sci.,* Paris, **151**, 502-4.
FOWLER (H.D.), 1951. — *Nature,* **168**, 1123-4.
FRAPS (G.S.), 1901. — *Amer. chem. J.,* 501-8.
FREDENHAGEN (K.), CADENBACH (G.), 1933. — *Z. angew. Chem.,* **46**, 113-7.
FREEMAN (W.J.), PETERSON (G.H.), 1938. — *Proximate analysis of the heartwood and sapwood of some american hardwoods.* New York State College of Forestry, Thèse, 98 p.
FREER (P.C.), 1899. — *Amer. chem. J.,* 14-64.
FREMY (E.), 1863 *a*). — *C.R. Acad. Sci.,* Paris, **56**, 202-3.
FREMY (E.), 1863 *b*). — *C.R. Acad. Sci.,* Paris, 862-4.
FREMY (E.), 1876. — *C.R. Acad. Sci,* Paris, **83**, 1136-41.
FREMY (E.), TERREIL (C.), 1868. — *C.R. Acad. Sci.,* Paris, **66**, 456-60.
FREMY (E.), URBAIN (F.), 1881-1885. — *C.R. Acad. Sci.,* Paris, **93**, 926-32 ; **94**, 108-12 ; **100**, 19-24.
FRIEDRICHS (O.), 1909. — *Archiv. Pharm. Berlin,* **245**, 427-57. (*Bull. Soc. chim. Fr.,* **6**, 13-8, extrait.)
FROMHERZ (K.), 1906. — *Hoppe-Seyl. Z.,* 209-40.
FROMHERZ (K.), 1907. — *Hoppe-Seyl. Z.,* 241-9.
FULMER (E.I.), CHRISTENSEN (L.M.), HIXON (R.M.), FOSTER (R.L.), 1936. — *J. Phys. Chem.,* **40**, 133-42.
GANS (R.), STONE W.E.), TOLLENS (B.), 1888. — *Ber. dtsch. chem. Ges.,* **21**, 2148-52.
GATIN (C.L.), 1904. — *Bull. Soc. bot. Fr.,* 10-4.
GAUMANN (E.), 1927. — *Ber. dtsch. chem. Ges.,* 591-8
GERTZ (O.), 1943. — *Bot. Notiser,* 203-18.
GIBBS (R.D.), 1945. — *Trans. roy. Soc. Can.,* **39**, 71-103.
GIBBS (R.D.), 1954 *a*). — *Congr. int. Bot.,* sect. 4, 45-6.
GIBBS (R.D.), 1954 *b*). — *Trans. roy. Soc. Can,* **48**, 1-47.
GIERISCH (W.), 1926. — *Cellulose-Chem.,* **6**, 61-74, 81-93. (*Bull. Soc. chim. Fr.,* **40**, 926, extrait.)
GILG (E.), SCHÜRHOFF (P.N.), 1926. — *Bot. Jb.,* **60**, 439.

GILG (E.), SCHÜRHOFF (P.N.), 1927 — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **45**, 315-30, 602-6.
GIRI (K.V.), NIGAM (V.N.), 1954. — *J. Indian Inst. Sci.*, **36**, 49-63.
GODIN (P.), 1954. — *Nature*, **174**, 134.
GOODEY (T.), 1931. — *Ann. appl. Biol.*, **18**, 414-9.
GORDON (A.H.), MARTIN (A.J.P.), SYNGER (R.L.M.), 1946. — *Nature*, **158**, 270-1.
GORET (H.), 1901. — *Etude chimique et physiologique de quelques albumens cornés de graines de légumineuses*. Paris, Thèse, Univ. Pharm., 88 p.
GORIS (A.), VISCHNIAC (Ch.), 1920 *a*). — *Bull. Soc. chim. Fr.*, **27**, 258-62.
GORIS (A.), VISCHNIAC (Ch.), 1920 *b*). — *Bull. Soc. chim. Fr.*, **27**, 262-6.
GORROD (A.R.N.), JONES (J.K.N.), 1954. — *J. chem. Soc. London*, 2522-5.
GORTNER (W.A.), 1958 — *J. amer. chem. Soc.*, **60**, 2509-11.
GRANICK (S.), 1948. — *Harvey Lectures*, **44**, 220-45.
GRANICK (S.), 1950. — *J. biol. Chem.*, **83**, 713-30.
GRENWAY (R.M.), KENT (G.W.), WHITEHOUSE (J.F.), 1953. — *Res. Ass. (Pamphl.)*, London, **65**.
GRUND (G.), 1902. — *Hoppe-Seyl. Z.*, **35**, 111-33.
GRÜSS (J.), 1896. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 176.
GUDKOW (H.), 1870. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **12**, 267-8.
GUILLARD (A.), 1863. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **56**, 1126-8.
GUILLEMONAT (A.), 1942. — *Le bois matière première de la chimie moderne*. Paris, Dunod, 135 p.
GUINOCHET (M.), 1955. — *Logique et dynamique du peuplement végétal*. Paris, Masson, 143 p.
GÜNTHER (A.), TOLLENS (B.), 1890. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **23**, 1751-2.
GÜNTHER (A.), CHALMOT (G. de), TOLLENS (B.), 1891. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **24**, 3575-85.
GUSTAFSSON (C.), OLLINMAA (J.), SAARNIO (J.), 1952. — *Acta chem. scand.*, **6**, 1299-300.
HAAS (P.), 1913. — *J. amer. chem. Soc.*, 484-5.
HAAS (P.), HILL (T.G.), 1928 — *An introduction to the chemistry of plant products*. Vol. 1, On the commoner organic compounds of plants. London, Longmans, Green and C°, 530 p.
HAGERUP (O.), 1934. — *K. Danske Videnskab. Selskab Biol. Medlbl.*, **11**, 1-83.
HAGGLUND (E.), 1917. — *Biochem. Z.*, **70**, 416-25. (*Bull. Soc. chim. Fr.*, **22**, 30. extrait.)
HAGGLUND (E.), 1951. — *The chemistry of wood*. New York, Academic Press, 631 p.
HAGGLUND (E.), KLINGSTEDT (F.W.), 1924. — *Cellulose-Chem.*, **5**, 57-64. (*Bull. Soc. chim. Fr.*, **38**, 1057, extrait.)
HAGGLUND (E.), KLINGSTEDT (F.W.), 1928. — *Hoppe-Seyl Z.*, **177**, 248-68.
HALE (W.S.), 1953. — *Cereal Chem.*, **30**, 513.
HALL (H.E.), LESTER (L.C.), 1948. — *J. amer. chem. Soc.*, 823-44.
HALLSWORTH (E.G.), 1939. — *Chem. Ind. Rev.*, **58**, 357-63.
HAMET (R.), 1941. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **212**, 305-6.
HANSEL (R.), 1956. — *Archiv. Pharm. Berlin*, **289**, 619-28.
HARLOW (W.M.), 1931. — *J. industr. Engng Chem.*, **23**, 419-21.
HARLOW (W.M.), 1932. — *Amer. J. Bot.*, **19**, 729-39.
HARRIS (J.A.), 1934. — *The physico-chemical properties of plant saps in relation to phytogeography*. Minneapolis, The Univ. of Minnesota Press.
HASEGAWA (M.), 1950. — *J. Jap. For. Soc.*, **40**, 111-21.
HASEGAWA (M.), NAKAMURA (H.), 1955. — *J. Jap. For. Soc.*, **37**, 488-91.
HATTORI, SHIZUO, SEIICHI, YOSHIDA, HASEGAWA, 1954. — *Physiol. Plantarum*, **7**, 283-5.
HAUERS (W.), TOLLENS (B.), 1903. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **36**, 3306-10.
HAWLEY (L.F.), WISE (L.E.), 1931. — *La chimie du bois*. Paris, Dunod, Traduction Barry, 355 p.
HAWORTH (W.N.), HEATH (R.L.), PEAT (S.), 1941. — *J. chem. Soc. London*, 833-42.

Hayashi (K.), Takeuchi (Y.), 1955. — *Res. Bull. Gifu Coll. Agric.*, **5**, 90.
Hebert (A.), 1890. — *C.R. Acad. Sci., Paris*, **110**, 969-72.
Hebert (A.), 1892. — *Ann. agron. Paris*, **18**, 261-7.
Hegler (C.), 1890. — *Flora*, **73**, 31-61.
Hemmi (F.), Tomoeda (M.), 1944. — *J. Agric. Chem. Soc. Japan*, **20**, 559-65.
Hering (M.), 1926. — *Int. ent. Z.*, **2**, 216-30.
Herissey (H.), 1902. — *C.R. Acad. Sci.*, **134**, 721-5.
Herissey (H.), 1903. — *Rev. gén. Bot.*, **15**, 345-92, 406-17, 444-64.
Herzog (R.O.), Jancke (W.), 1920. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **53**, 2162-4.
Hess (K.), 1928. — *Die Chemie der Cellulose und ihrer Begleiter*. Leipzig, 836 p.
Hess (K.), Lüdtke (M.), 1928. — *Liebigs Ann.*, **466**, 18-26.
Heuser (E.), 1921. — *J. prakt. Chem.*, **103**, 69-102 ; **104**, 259-81.
Heuser (E.), Brötz (B.), 1925. — *Papierfabrikant*, **23**, 69-89.
Heuser (E.), Dammel (W.), 1924. — *Cellulose-Chem.*, **5**, 45-53, 94-103.
Heuser (E.), Scherer (A.), 1923. — *Brennstchemie*, **4**, 98-103.
Heuser (E.), Sieber (R.), 1926. — *Z. angew. Chem.*, **26**, 801-6.
Hibbert (H)., Mac Carthy (J.L.), Creighton (R.H.J.), 1941. — *J. amer. chem. Soc.*, 3049-52.
Hibbert (H.), Mitchell (L.), 1944. — *J. amer. chem. Soc.*, 602-4.
Hibbert (H.), Mitchell (L.), 1944. — *J. amer. chem. Soc.*, 604-10.
Hilger (A.), 1904. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **37**, 3197-204.
Hilpert (R.S.), Meybier (H.), 1938. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **71**, 1962-5.
Hirase (S.), Araki (C.), Nakanischi (S.), 1953. — *Bull. chem. Soc. Japan*, **26**, 183-4.
Hirst (E.), Jones (J.), 1938. — *J. chem. Soc. London*, 1174-80.
Hirst (E.), Jones (J.K.N.), Woods (E.A.), 1947. — *J. chem. Soc. London*, **2**, 1048-51.
Ho (H.K.), Hsiu (C.H.), 1952. — *Mem. Coll. Agric. Natl. Taiwan Univ.* (*Chem. Abstr.*, 1954, n° 4770 h, extrait.)
Hockenhull (D.J.D.), 1953. — *Nature*, **171**, 982.
Hoffmeister (W.), 1887. — *Land. Verssta.*, **33**, 153.
Hofmann (A.), 1910. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, **8**, 1080-2.
Horton (P.M.), 1921. — *J. industr. Engng Chem.*, **13**, 1040-1.
Hosseus (C.C.), 1926. — *Rev. Centr. Estud. Farm.*, **2**, 1-30.
Hotter (K.), 1893. — *Chem. Z.*, **17**, 1743-50.
Hudson (C.S.), Harding (T.S.), 1917. — *J. amer. chem. Soc.*, **39**, 1038-40.
Hudson (C.S.), Harding (T.S.), 1918. — *J. amer. chem. Soc.*, **40**, 1601-2.
Hudson (C.S.), Sawyer (W.H.), 1917. — *J. amer. chem. Soc.*, **39**, 470-8.
Hugues (E.E.), Acree (S.F.), 1934. — *J. industr. Engng Chem.*, ser. anal., 123-4.
Hugues (E.E.), Acree (S.F.), 1938. — *Bur. Stand. J. Res.*, Washington, **21**, 327-8.
Huhn (R.), 1927. — *Beitr. Biol. Pfl.*, **15**, 228-62.
Hurd (C.D.), Isenhour (L.L.), 1932. — *J. amer. chem. Soc.*, 317-30.
Husemann (E.), 1942. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, 120.
Hutchinson (J.), 1929. — *Proc. int. Congr. Plant Sci. Ithaca*, **1**, 413-21.
Hutchinson (J.), 1934. — *The families of flowering plants*. London, Mac Millan, 2 vol.
Iddles (H.A.), Robbins (P.J.), 1933. — *J. industr. Engng Chem.*, ser. anal., 55-7.
Ihl (W.), 1889. — *Chem. Z.*, **13**, 104.
Ihl (W.), 1891. — *Chem. Z.*, **15**, 579-81.
Ilyin (M.M.), 1951. — *Bot. Zuhr.*, **36**, 129-45. (*Biol. Abstr.*, 1952, 10.786, extrait).
Irvine (J.C.), Hirst (E.L.), 1924 — *J. chem. Soc. London*, **125**, 15-25.
Isenberg (I.H.), 1936. — *J. amer. chem. Soc.*, **58**, 2231-3.
Isenberg (I.H.), Buchanan (M.A.), 1945. — *J. For.*, **43**. 888.
Ishii (H.), 1904. — *Bull. Coll. Agric.*, Tokyo, **2**, 101.
Israti (C.), Oettinger (G.), 1899. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **128**, 1040-3, 1115-7.

Ivanov (SL.), 1926. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **44**, 31-9.
Ivanov (S.L.), 1926. — *Bull. appl. Bot.*, St-Petersbourg, **16**, 89-122. (*Biol. Abstr.*, 1928, n° 5020, extrait.)
Jacobs (W.A.), Craig (L.C.), 1935. — *J. biol. Chem.*, **108**, 595-606.
Jacobs (W.A.), Elderfield (C.), 1935. — *J. biol. Chem.*, **108**, 497-513.
Jager (R.), Unger (E.), 1902. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **35**, 4440-7 ; **36**, 1222-9.
Jaretzky (R.), 1928. — *Archiv. Pharm.*, Berlin, **266**, 602-13.
Jauffret (A.), 1919. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **168**, 693.4.
Jayme (G.), Sarten (P.), 1940. — *Naturwissenschaften*, **28**, 822-38.
Jayme (G.), Sarten (P.), 1941. — *Biochem. Z.*, **308**, 109-15 ; **310**, 1-27 ; **312**, 78-88.
Jeanes (A.), Wise (C.), Dimler (R.), 1951. — *Analyt. Chem.*, **23**, 415.
Jeffrey (E.C.), 1917. — *The anatomy of woody plants*, London.
Johnsen (B.), Hovey (R.W.), 1918. — *Paper*, **21**, 40.
Jolles (A.), 1905. — *S.B. Akad. Wiss.*, Wien, **114**, 1191.
Jolles (A.), 1907. — *Liebigs Ann.*, 351-8.
Jonas (K.G.), 1925. — *Woch. Papierfabr.*, **56**, 83-8.
Jonas (K.G.), 1928. — *Papierfabrikant*, **26**, 221-9.
Jones (J.), 1950. — *J. chem. Soc. London*, 534-7.
Jones (J.), 1950. — *J. chem. Soc. London*, 3292-5.
Jones (J.), Wise (L.E.), 1952. — *J. chem. Soc. London*, 2750-6.
Jones (J.), Wise (L.E.), 1957. — *Canad. chem. J.*, 634-8.
Joulia (R.), 1938. — *Rev. gén. Bot.*, 50, 261-76.
Jussieu (A.L. de), 1789. — *Genera plantarum*. Paris, 1789.
Kerp (W.), Unger (K.), 1897. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **30**, 585-93.
Kijner (N.), 1915. — *Bul. Soc. chim. Fr.*, 616.
Klason (P.), 1920 *a*). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **53**, 706-11, 1862-4.
Klason (P.), 1920 *b*). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **53**, 1864-73.
Klason (P.), 1922. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **55**, 448-55.
Klason (P.), Fagerlind (O.), 1920. — *Ark. Kemi. Min. Geol.*, 21-30.
Klein (G.), 1931. — *Handbuch der Pfanzenanalysis*. Wien, Julius Springer, 3 tomes en 4 vol.
Klein (G.), Soos (G.), 1929. — *Ost. Bot. Z.*, 78-157.
Kline (G.M.), Acree (S.F.), 1932. — *Bur. Stand. J. Res.*, Washington, **8**, 25-35.
Koch (W.), 1837. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **20**, 145-6.
Komatsu (S.), 1927. — *Bull. chem. Soc. Japan*, **2**, 57-60.
König (J.), Becker (E.), 1919. — *Z. angew. Chem.*, **32**, 155-60.
Korte (F.), 1957. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 2276-9.
Korte (F.), Korte (I.), 1956. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 2404-8, 2669-77.
Kostoff (D.), 1929. — *Genetics*, 14, 37-77.
Kreeman (R.), Klein (H.), 1917. — *Mschr. Chem.*, **38**, 63-75.
Kressmann (F.W.), 1922. — *U.S. Depart. Agric. Bull.*, **983**, 1-100.
Krestinsky (S.), 1930. — *Zh. prokl. Khim*, Leningrad, **3**, 681-9.
Krishman (T.S.), 1934. — *J. Indian chem. Soc.*, **11**, 651-7.
Kröber (E.), Rimbach (C.), Tollens B.), 1902 *a*). — *Z. angew. Chem.*, **15**, 477-508.
Kröber (E.), Rimbach (C.), Tollens (B.), 1902 *b*). — *Z. angew. Chem.*, 508-10.
Krohn (V.), 1935. — *Bot. Arch.*, **37**, 328-72.
Kulka (M.), Fischer (E.H.), Baker (S.B.), Hibbert (H.), 1944. — *J. Amer. chem. Soc.*, 39-41.
Kullgreen (C.), Tyden (H.), 1929. — *Ingenvetensk Akad. Handl.*, **94**, 3-62.
Kunz (E.), 1916. — *Biochem. Z.*, **74**, 312-39.
Kurth (E.F.), Tokos (G.M.), 1953. — *Tappi*, **36**, 301-4. (*Chem. Abstr.*, 1953, 11725 g, extrait.)
La Forge (F.B.), 1917. — *J. biol. Chem.*, **22**, 511-22.
La Forge (F.B.), Hudson (C.S.), 1918. — *J. industr. Engng Chem.*, **10**, 92-27.
La Forge (F.B.), Mains (G.H.), 1923. — *J. industr. Engng Chem.*, **15**, 1057-60.
Lam (H.J.), 1952. — *Année biol.*, 57-84.

LAMARLIÈRE (L. de), 1903. — *Rev. gén. Bot.*, **15**, 149-59 ; **15**, 221-34.
LAMPITT (L.H.), HUGUES (E.B.), TRACE (L.H.), 1927. — *Analyst*, **52**, 260-5.
LAUNER (H.F.), WILSON (W.K.), 1939. — *Bur. Stand. J. Res.*, Washington, **22**, 471-84.
LAWRENCE (G.H.M.), 1951. — *Taxonomy of vascular plants*. New York, Mac Millan, 823 p.
LAWRENCE (W.J.C.), SCOTT-MONCRIEFF (R.), 1935. — *J. Genet.*, **30**, 155-226.
LEA (D.C.), 1954. — *Chem Abstr.*, 13214 g (extrait).
LECHENER (R.), 1940. — *Biochem. Z.*, **306**, 218-23.
LECHENER (R.), ILLIG (R.), 1938. — *Biochem. Z.*, **299**, 174-93.
LECLERCQ (A.), 1950. — *Contribution à l'hydrolyse des bois tropicaux*. Thèse Fac. Sci., Lille.
LENZE (F.), PLEUS (B.), MÜLLER (J.), 1921). — *J. prakt. Chem.*, **101**, 213-64.
LEMIEUX (R.U.), BAUER (F.H.), 1954. — *Analyt. Chem.*, **26**, 920-1.
LEPPIK (E.E.), 1953. — *Mycologia*, **45**, 46-74.
LEW (B.W.), GORTNER (R.A.), 1943. — *Arch. Biochem. Biophys.*, **1**, 325-8.
LEWIS (H.F.), BRAUNS (F.E.), BUCHANAN (M.A.), KURTH (F.E.), 1944. — *J. industr. Engng Chem.*, 759-164.
LIENARD (E.), 1902. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **135**, 593-5.
LINDBERG (B.), THEANDER (O.), 1952. — *Acta chem. Scand.*, **6**, 311-2.
LINDBERG (B.), WICKBERG (B.), 1954. — *Acta chem. Scand.*, **8**, 569-73.
LINDSEY (J.B.), TOLLENS (B.), 1892. — *Liebigs Ann.*, **267**, 341-70.
LINDSTEDT (G.), MISIORMY (A.), 1952. — *Acta chem. Scand.*, **6**, 129-38.
LINDSTROM (E.W.) FISK (G.), 1927. — *Iowa St. Coll. J. Sci.*, **2**, 9-18.
LING (A.R.), NANJI (D.R.), 1921. — *Biochem. J.*, **15**, 466-8.
LING (A.R.), NANJI (D.R.), 1923. — *J. chem. Soc. London*, **123**, 620-1.
LINK (K.P.), 1929. — *J. amer. chem. Soc.*, 2506-52.
LINNE (C.), 1737. — *Genera Plantarum*. Lugd. Bat.
LIPPMANN (O.E. VON), 1922. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **54**, 3111-4.
LONGLEY (A.E.), 1926. — *Mem. hort. Soc. New York*, **3**, 15-7.
LONGLEY (W.H.), 1929. — *Science*, **69**, 462-5.
LONGLEY (W.H.), 1932. — *6° Int. Gen. Congr. Ihaca N.Y.*, 120.
LÜDTKE (M.), 1927. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, **42**, 1585.
LÜDTKE (M.), 1928. — *Liebigs Ann.*, **466**, 27-58.
LUERS (H.), 1930. — *Z. angew. Chem.*, **43**, 455-8.
LUERS (H.), 1938. — *Z. angew. Chem.*, **45**, 369-76.
Mac CANCE (R.A.), 1926. — *Biochem. J.*, 1111-3.
Mac GREGOR (W.S.), EVANS (T.H.), HIBBERT (H.), 1944. — *J. amer. chem. Soc.*, 41-4.
Mac ILROY (R.), 1951. — *J. chem. Soc. London*, 1372-3.
Mac LEAN (R.C.), EVANS (M.), 1934. — *Nature*, London, **134**, 936-7.
Mac MILLEN (J.M.), GORTNER (R.A.), SCHMITZ (H.), BAILEY (A.J.), 1938. — *J. industr. Engng Chem.*, **30**, 1407-9.
Mac KNEY (A.W.), REYNOLDS T.M.), 1938. — *J. Coun. Sci. industr. Res. Aust.*, 333-48.
Mac NAIR (J.B.), 1929. — *Amer. J. Bot.*, 187-96, 832-41.
Mac NAIR (J.B.), 1930. — *Amer. J. Bot.*, 662-68.
Mac NAIR (J.B.), 1931 *a*). — *Amer. J. Bot.*, 416-23.
Mac NAIR (J.B.), 1921 *b*). — *Amer. J. Bot.*, 518-25.
Mac NAIR (J.B.), 1932. — *Amer. J. Bot.*, 168-93.
Mac NAIR (J.B.), 1934. — *Amer. J. Bot.*, **21**, 427.
Mac NAIR (J.B.), 1935 *a*). — *Bull. Torrey bot. Cl.*, 219.
Mac NAIR (J.B.), 1935 *b*). — *Bull. Torrey bot. Cl.*, 515-22.
Mac NAIR (J.B.), 1941 *a*). — *Amer. J. Bot.*, 179-83.
Mac NAIR (J.B.), 1941 *b*). — *Amer. J. Bot.*, 733-7.
Mac NAIR (J.B.), 1942. — *Madrono*, S. Francisco, **6**, 181-90.
Mac NAIR (J.B.), 1945. — *Lloydia, Cincinnati*, **8**, 145-69.
MAGISTAD (O.C.), 1933. — *J. industr. Engng Chem.*, ser. anal., 253.
MAGNUS (W.), FRIEDENTHAL (H.), 1906. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 24, 601-7. 601-7.
MAHOOD (S.A.), CABLE (D.E.), 1922. — *J. industr. Engng Chem.*, 933-4.

Malhotra (R.C.), 1931. — *J. indian chem. Soc.*, **8**, 51-8.
Maneck, Merwanji, Mehta, 1925. — *Biochem. J.*, 979-97.
Mangin (L.), 1890. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **110**, 644-7.
Mann (F.), Krüger (M.), Tollens (B.), 1896. — *Z. angew. Chem.*, 33-46.
Mansfeld (R.), 1954. — *Kulturpflanzen*, **2**, 130-42.
Manske (R.H.F.), 1930. — *J. biol. Chem.*, **50**, 406.
Manske (R.H.F.), 1938. — *Canad. J. Res.*, **16**, 438-44 ; **18**, 75-9, 80-3.
Manske (R.H.F.), 1939. — *Canad. J. Res.*, **17**, 1-7, 399-403.
Manske (R.H.F.), 1939. — *Canad. chem. Proc.*, **23**, 199-210.
Maquenne (C.), 1891. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **112**, 799-802.
Maquenne (C.), 1905. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **140**, 609-12.
Marion (L.), 1932. — *Canad. J. Res.*, **6**, 521-31.
Marion (L.), Turcotte (F.), 1948. — *J. amer. chem. Soc.*, **70**, 3253-4.
Mas y Guindal (J.), 1942. — *Rev. farm.*, Buenos-Aires, **84**. 18-30.
Maudet (M.), 1873. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **77**, 1497-500.
Maule (C.), 1900. — *Beitr. wiss. Bot.*, **4**, 166-200.
Maurenbrecher (A.D.), Tollens (B.), 1906. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **39**, 3576-81.
Mazen-Papier (M.T.), 1958. — *C.R. Acad. Sci., Paris*, 2427-8.
Meigen (W.), Spreng (A.), 1908. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, **4**, 1312-3.
Melsens (G.F.), 1839. — *Ann. Chim. (Phys.)*, **72**, 109-111.
Menaul (P.), Dowell C.T.), 1919. — *J. industr. Engng Chem.*, **11**, 1024-5.
Merac (M.L. du), 1954. — *C.R. Acad. Sci., Paris*, **239**, 300-2.
Metcalfe (C.R.), 1956. — *Kew Bull.*, 427-40.
Metcalfe (C.R.), Chalk (L.), 1950. — *Anatomy of the Dicotyledons leaves, stem and wood in relation to taxonomy with notes on economic uses.* — Oxford, Clarendon Press, 2 vol., 1500 p.
Meyer (F.), 1929. — *Beitr. Biol. Pfl.*, **17**, 301-50.
Mez (C.), 1922. — *Bot. Archiv.*, 177-200.
Mez (C.), 1926 *a*). — *Bot. Arch.*, **16**, 1-23.
Mez (C.), 1926 *b*). — *Bot. Arch.*, **16**, 483-85.
Mez (C.), 1936. — *Bot. Arch.*, **38**, 86-104.
Mez (C.), Ziegenspeck (H.), 1926. — *Bot. Arch.*, **13**, 483-6.
Micheel (F.), 1939. — *Chemie der Zucker und Polysaccharide.* — Leipzig, Akad. Verlagsgesellsch., 1400 p.
Migita (N.), Nakano (J.), Hashimoto (Y.), 1953. — *Bull. Tokyo Univ. For.*, **45**, 247-53.
Miller (E.R.), 1918. — *A chemical investigation of the volatile oil of some species of the genus Pycnanthemum.* Thèse, Univ. of Minnesota, Minneapolis, 59 p.
Miller (E.R.), 1957. — *The chemistry of plants.* New York, Reinhold.
Mirlis (D.I.), Gorokholinskaya (M.S.), 1935. — *J. chem. Industr.*, Moscou, **21**, 501-5. (*Chem. Abstr.*, **29**, 6232, extrait.)
Mirov (N.T.), 1948 — *Z. Forstgenetik*, 521-40.
Mirov (N.T.), 1952. — *Z. Forstgenetik*, 93-7.
Mirov (N.T.), 1953 *a*). — *Z. Forstgenetik*, 93-6.
Mirov (N.T.), 1953 *b*). — *Madrono*, S. Francisco, **12**, 81-9.
Mirov (N.T.), 1954. — *Unasylva*, 182-8.
Mirov (N.T.), 1956. — *J. For.*, **44**, 13-16.
Mitchell (R.L.), Ritter (G.J.), 1934. — *J. amer. chem. Soc.*, **56**.
Mizuguchi (J.), Ohashi (M.), 1951. — *J. Agric. Chem. Soc. Japan*, **24**, 219-22.
Mohler (H.), Benz (H.), 1934. — *Mitt. Lebensm. Hyg.*, Berne, **25**, 161-5.
Molisch (H.), 1930. — *Pflanzenphysiologie als Theorie der Gärtenrei.* — Jean, Fischer, 368 p.
Molisch (H.), 1933. — *Pflanzenchemie und Pflanzenverwandtschaft.* — Jena, Fischer, 124 p.
Monroe (K.P.), 1919. — *J. amer. chem. Soc.*, **41**, 1002-3.
Monroe (K.P.), 1921. — *J. industr. Engng Chem.*, **13**, 133.
Moritz (H.), 1933. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **51**, 52-7.
Moritz (O.), 1928. — *Bot. Zbl.*, **48**, 431-40.
Moritz (O.), 1929. — *Beih. Bot. Zbl.*, **46**, 114-8.

Moritz (O.), 1934. — *Beitr. Biol. Pfl.*, 22, 51-90.
Morize (S.), 1953. — *Analyse chimique des bois tropicaux.* — Thèse, Fac. Sci., Paris.
Morquer (R.), 1929. — *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 516-20.
Moyer (L.S.), 1932. — *Amer. J. Bot.*, 841-2.
Moyer (L.S.), 1933. — *Bot. Gaz.*, 678-88.
Moyer (L.S.), 1934. — *Amer. J. Bot.*, 293-313.
Müller (K.), 1906. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, 36, 318.
Münkner (H.), 1928. — *Beitr. Biol. Pfl.*, 16, 216-66.
Müntz (O.), 1882. — *Ann. Chim. (Phys.)*, 5, 121-5.
Nagasawa (T.), Magari (S.), 1928. — *Proc. Amer. Wood Pre. Ass.*, 3, 101-111.
Nakaya (I.), Iwata (H.), 1952. — *J. Agric. Chem. Soc. Japan*, 26, 196-9.
Nannfeld (J.A.), Mayr (E.), Huxley (J.S.), 1958. — *Systematics of to day.* — Acta Univ., Upsal, Uppsala, 243 p.
Nay (W.), 1927. — *Beitr. Biol. Pfl.*, 15, 147-79.
Nickel (E.), 1888. — *Bot. Zbl.*, 396-7.
Nicolas (G.), 1924. — *Rev. gén. Bot.*, 36, 220-40, 269-88, 325-36, 356-77, 412-31, 461-80, 499-511, 531-53 ; 37, 23-33.
Nishida (K.), Hashima (H.), Fukami (T.), 1934. — *Bull. Agric. Chem. Soc. Japan*, 10, 162-3.
Noggle (H.), 1957. — In : Pigman (W.), « *The carbohydrates : chemistry, biochemistry, physiology*, New York, Acad. Press. 602-40.
Noll (A.), Belz (W.), 1930. — *Papierfabrikant*, 28, 565-8.
Northcote (D.H.), 1954. — *Biochem. J.*, 353-59.
Nowotnowna (A.), 1936. — *Biochem. J.*, 2177-83.
Obaton (F.), 1929. — *Rev. gén. Bot.*, 31, 282-92.
O'Dwyer (M.H.), 1923. — *Biochem. J.*, 17, 501-9.
O'Dwyer (M.H.), 1926. — *Biochem. J.*, 20, 656-64.
O'Dwyer (M.H.), 1931. — *Biochem. J.*, 2017-22.
O'Dwyer (M.H.), 1937. — *Biochem. J.*, 254-7.
Oguri (S.), 1931. — *J. Soc. Chem. industr. Japan*, 34, 233-35.
Onslow (M.W.), 1929. — *Practical plant biochemistry.* — Cambridge, Univ. Press, 207 p.
Onslow (M.W.), 1931. — *The principles of plant biochemistry.* — Cambridge, Univ. Press, 326 p.
Onslow (M.W.), 1932. — *Nature*, London, 129, 601.
Orcel (M.), 1958 *a*). — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 2402-4.
Orcel (M.), 1958 *b*). — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 2288-90.
O'Sullivan (C.), 1901. — *J. chem. Soc. London*, 79, 1164-85.
Pallas (E.), 1844. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 19, 750-1.
Paris (R.R.), Moyse (H.), 1957. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 1265-8.
Parsons (H.B.), 1880. — *Amer. chem. J.*, 1, 376-91.
Partridge (S.M.), 1946. — *Nature*, London, 158, 270.
Partridge (S.M.), 1948. — *Biochem. J.*, 42, 238.
Patterson (J.), 1923. — *J. chem. Soc. London*, 123, 1139-49.
Paty (H.M.), 1927. — *Chim. et Industr.*, 18, 204-10.
Paul (R.), 1947. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, 158-76.
Payen (M.), 1838 *a*). — *C.R. Acad. Sci., Paris*, 7, 1052-6.
Payen (M.), 1838 *b*). — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 7, 1125-6.
Payen (M.), 1839 *a*). — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 8, 59-61.
Payen (M.), 1839 *b*). — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 8, 169-70.
Payen (M.), 1839 *c*). — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 9, 149-53.
Payen (M.), 1839 *d*). — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 296-8.
Payen (M.), 1839 *e*). — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 9, 379-81.
Payen (M.), 1849. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 29, 491-5.
Peake (H.J.A.), 1927. — *J. roy. Instr. Cornwall*, 57, 19-38.
Pedinelli (M.), Pessarelli (V.), 1939. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, 498.
Pelouze (J.), 1838. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 7, 713-5.
Pelouze (J.), 1846. — *C.R. Acad. Sci., Paris*, 23, 892-902.
Penfold (W.H.), 1948-1953. — *Mus. Tech. appl. Sci.*, Sidney.

PERVIER (N.C.), GORTNER (R.A.), 1923. — *J. industr. Engng Chem.*, **15**, 1167-9, 1255-62.
PETERS (W.), 1902. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, **28**, 648-9.
PHILLIPS (M.), 1927 à 1931. — *J. amer. chem. Soc.*, **49**, 2037-42 ; **50**, 1986-89 ; **51**, 2420-6 ; **52**, 793-7 ; **53**, 768-74.
PIGMAN (W.), 1957. — *The carbohydrates : chemistry, biochemistry, physiology.* — New York, Acad. Press, 902 p.
PLOUVIER (V.), 1947 *a*). — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **224**, 670-2.
PLOUVIER (V.), 1947 *b*). — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **224**, 1842-4.
PLOUVIER (V.), 1949. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **228**, 1886-8.
PLOUVIER (V.), 1951. — *C.R. Acad. Sci., Paris*, **232**, 1013-5.
PLOUVIER (V.), 1952. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **234**, 362.4.
PLOUVIER (V.), 1953. — *C.R. Acad. Sci.*, **236**, 317-9.
PLOUVIER (V.), 1954. — *8e Congr. Int. Bot. Paris*, **14**, 28-30.
PLOUVIER (V.), 1957. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 2377-9.
POUMARÈDE (F.), FIGUIER (L.), 1846. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **23**, 918-20.
POWELL (W.J.), WHITTAKER (H.), 1924. — *J. Soc. Chim. industr. London*, **43**, 35-6.
PREECE (I.A.), 1931. — *Biochem. J.*, 1304-18.
PRINGSHEIM (H.), 1912. — *Hoppe-Seyl. Z.*, **80**, 376-82.
PRINGSHEIM (H.), 1922. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, **32**, 2094.
PRINGSHEIM (H.), SEIFERT (K.), 1922. — *Hoppe-Seyl. Z.*, **123**, 205-12.
PULLE (A.), 1937. — *Remarks on the system of the Spermatophytes.* — Utrecht.
RAY (J.), 1686-1688. — *Historia plantarum.* — London, 2 vol.
REEVES (R.E.), MUNRO (J.), 1940. — *J. industr. Engng Chem.*, ser. anal., 551-3.
REICHERT (E.T.), 1913. — *Carnegie Inst.*, Washington.
REICHERT (E.T.), 1919. — *Carnegie Inst.*, Washington.
REISS (R.), 1889. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 22, 609-13.
RENDLE (A.B.), 1925-1930. — *The classification of flowering plants.* — Cambridge, Univ. Press, 2 vol.
RENKER (M.), 1910. — *Z. angew. Chem.*, **23**, 193 ; Berlin, 4 Aufl., 107 p.
REYNOLDS (H.O.), OSBURN (L.), WERKMAN (C.H.), 1933. — *Iowa St. Coll. J. Sci.*, **7**, 443-51.
RICHTER (G.A.), 1941. — *J. industr. Engng Chem.*, **33**, 75-83.
RIOU (P.), DELORME (G.), 1940. — *Nat. Canad.*, **67**, 87-90.
RITTER (G.J.), 1928. — *J. Industr. Engng Chem.*, **20**, 941-5.
RITTER (G.J.), FLECK (L.C.), 1922. — *J. industr. Engng Chem.*, 1050-4.
RITTER (G.J.), FLECK (L.C.), 1923. — *J. industr. Engng Chem.*, **15**, 1055-6.
RITTER (G.J.), FLECK (L.C.), 1926 *a*). — *J. industr. Engng Chem.*, 576-7.
RITTER (G.J.), FLECK (L.C.), 1926 *b*). — *J. industr. Engng Chem.*, 708-9.
ROBERTS (O.), DOYLE (J.), 1938. — *Sci. Proc. R. Dublin Soc.*, **210**, 655-74.
ROBINSON (H.H.), 1906. — *J. chem. Soc. London*, **89**, 1496-510.
ROCHLEDER (F.), 1847. — *Beitr. zur. Phytochemie*, Wien.
ROGERS (H.R.), 1944. — *J. industr. Engng Chem., ser. anal.*, 319-21.
ROSENTHALER (L.), 1904. — *Grundzüge der chemischen Pflanzenuntersuchung.* — Berlin, Julius Springer.
ROSENTHALER (L.), 1907. — *Beih. bot. Zbl.*, **21**, 304-10.
ROSENTHALER (L.), 1948. — *Pharm. Acta Helvet.*, **23**, 265-71.
ROUDIER (A.), 1950. — *Mém. Serv. chim. Etat*, **35**, 51.
ROUDIER (A.), 1951. — *Mém. Serv. chim. Etat*, **36**, 155-64.
ROUDIER (A.), 1952. — *Mém. Serv. chim. Etat*, **37**, 109-33.
ROUDIER (A.), 1953. — *C.R. Acad. Sci., Paris*, **237**, 840-2.
ROUDIER (A.), 1954. — *Mém. Serv. chim. Etat*, **39**, 149-98, 235-76.
ROUDIER (A.), EBERHARD (L.), 1950. — *Mém. Serv. chim. Etat*, **35**, 13-35.
ROUDIER (A.), EBERHARD (L.), 1951 *a*). — *Mém. Serv. chim. Etat*, **36**, 383-9.
ROUDIER (A.), EBERHARD (L.), 1951 *b*). — *Mém. Serv. chim. Etat*, **36**, 391-5.
ROUDIER (A.), EBERHARD (L.), 1952 *a*). — *C.R. Acad. Sci. Paris*, **235**, 207-9.
ROUDIER (A.), EBERHARD (L.), 1952 *b*). — *Mém. Serv. chim. Etat*, **37**, 231-44.
ROUDIER (A.), EBERHARD (L.), 1952 *c*). — *Mém. Serv. chim. Etat*, **37**, 227-30.

Roudier (A.), Eberhard (L.), 1953. — *Mém. Serv. chim. Etat*, **37**, 235-9.
Roudier (A.), Eberhard (L.), 1955. — *Mém. Serv. chim. Etat*, **40**, 261-88.
Roudier (A.), Orillad (G.), 1950. — *Mém. Serv. chim. Etat*, **35**, 61-4.
Saeman (J.F.), Bubl (J.L.), Harris (E.E.), 1945. — *J. industr. Engng Chem.*, ser. anal., 35-7.
Saeman (J.F.), Harris (E.E.), Kline (A.A.), 1945. — *J. industr. Engng Chem.*, ser. anal., 95-9.
Saltzmann (B.), 1924. — *Bot. Arch.*, **8**, 1-2, 3-36.
Samec (M.), Klemen (R.), 1931. — *Kolloidchem. Beih.*, **33**, 254-68.
Sasse (F.), 1928. — *Beitr. Biol. Pfl.*, **16**, 351-404.
Salkowski (E.), 1902. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, **28**, 348.
Sattler (L.), Zerban (F.W.), 1952. — *Analyt. Chem.*, **24**, 1862.
Sauvageau (C.), Deniges (G.), 1922. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **174**, 791-3.
Saville (D.B.O.), 1953. — *Int. Congr. Microbiol.*, 2-477.
Scarth (G.W.), Gibbs (R.D.), Spier (J.D.), 1929. — *Trans. roy. Soc. Can.*, **23**, 269-79.
Scheuble (R)., 1942. — *Centr. Forstwesen*, **68**, 64-9. (*Chem. Abstr.*, **1943**, 5603, extrait.)
Schindler (H.), 1931. — *Z. wiss. Mikr.*, 48, 289-319.
Schmidt (E.), Graumann (E.), 1921. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **54**, 1860-73.
Schmidt (E.), Geisler (E.), Ardnt (P.), Ihlow (E.), 1923. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **56**, 23-31.
Schoen (M.), Beraud iP.), Brechot (P.), 1936. — *Ann. Off. Combust. liq.*, **4**, 591-610.
Schorger (A.W.), 1917 *a*). — *J. industr. Engng Chem.*, **9**, 561-6.
Schorger (A.W.), 1917 *b*). — *J. industr. Engng Chem.*, **9**, 748-52.
Schorger (A.W.), 1926. — *The chemistry of cellulose and wood.* — New York, Mc Graw Hill Book C°, 596 p.
Schrauth (W.), 1923. — *Z. angew. Chem.*, **36**, 149-52.
Schulze (E.), 1889. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **22**, 1192-6.
Schulze (E.), 1891. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **24**, 2277-87.
Schulze (E.), 1892. — *Hoppe-Seyl. Z.*, **16**, 387-438.
Schulze (E.), Castoro (N.), 1903. — *Z. phys. Chem.*, **39**, 318-28. (*Bull. Soc. chim. Fr.*, **32**, 1130, extrait.)
Schulze (E.), Godet (Ch.), 1910. — *Z. phys. Chem.*, **61**, 279-351. (*Bull. Soc. chim. Fr.*, **8**, 672, extrait.)
Schulze (C.), Steiger (E.), Maxwell (W.), 1890. — *Hoppe-Seyl. Z.*, 14, 227-74. (*Bull. Soc. chim. Fr.*, **4**, 334-5, extrait.)
Schulze (C.), Tollens (B.), 1893. — *Liebigs Ann.*, 55-9, 238-9.
Schulze (C.), Tollens iB.), 1892. — *Liebigs Ann.*, **271**, 40-6.
Schürhoff (P.N.), 1927. — *S.B. naturf. Ges. Leipzig*, **74**.
Schwalbe (C.G.), 1907. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **40**, 1347-51.
Schwalbe (C.G.), 1938. — *Die Chemie der Hölzer.* — Berlin, Bornträger, 451 p.
Scott-Moncrieff (R.), 1936. — *J. Genet.*, 32.
Scurti (J.), 1947. — *Lav Bot. Torino*, **8**, 251-66.
Seillere (G.), 1909. — *C.R. Soc. Biol. Paris*, 346-447.
Seliwanow (Th.), 1889. — *Naturf. Vereins*, 20. (*Bot. Zble.*, **45**, 279, extrait.)
Sharma (P.D.), 1922. — *J. For.*, **20**, 476-8.
Shaw (G.R.), 1914. — *J. Arnold Arbor.*, n° 5.
Sherrard (E.C.), Blanco (G.W.), 1923 *a*). — *J. industr. Engng Chem.*, **15**, 611-6.
Sherrard (E.C.), 1923 *b*). — *J. amer. chem. Soc.*, **45**, 1008-13.
Sherrard (E.C.), Blanco (G.W.), 1923 *c*). — *J. industr. Engng Chem.*, **15**, 1166-7.
Sherrard (E.C.), Froehl (A.W.), 1923. — *J. amer. chem. Soc.*, **45**, 1729-34.
Sherrard (E.C.), Gauger (W.H.), 1923. — *J. industr. Engng Chem.*, **15**, 1164-5.
Shriner (R.L.), Anderson (R.J.), 1928. — *J. biol. Chem.*, **80**, 743-52.
Siersch (E.), 1926. — *Mikrochemie*, **4**, 188-98.

Sievers (A.F.), Lowman (M.S.), Ruttle (M.L.), 1945. — *J. amer. pharm. Assoc.*, **34**, 225-31.
Silber (A.), Bischoff (W.), 1954. — *Pharmazie*, **9**, 46.
Simmonds (N.W.), 1954. — *Ann. Bot.*, London, 471-82.
Simonsen (E.), 1898 *a*). — *Z. Angew. Chem.*, 195-6, 219-28.
Simonsen (E.), 1898 *b*). — *Z. angew. Chem.*, 962-6, 1007-12.
Singer (E.), 1882. — *Ber. Akad. Wiss.*, Wien, **85**, 345.
Smith (F.), 1948. — *J. amer. chem. Soc.*, **70**, 3249-53.
Solechnik (N.), 1933. — *Lesokhimicheskaya Prom.*, 1-10. (*Chem. Abstr.*, 1935, **29**, 2727, extrait.)
Solechnik (N.), 1935. — *Bumazhnaya Prom.*, 30-7. (*Chem. Abstr.*, 1935, 5263, extrait.)
Sosa (A.), 1954. — *8e Congr. int. Bot.*, **14**, 17-24.
Sosa-Bourdouil (C.), 1937. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **204**, 997-9 ; **205**, 337-9.
Sosa-Bourdouil (C.), 1938. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **206**, 1407-9.
Sosa-Bourdouil (C.), 1939. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **208**, 536-8.
Sosa-Bourdouil (C.), 1941. — *Bull. Mus. Hist. nat.*, Paris, 503-7.
Sosa-Bourdouil (C.), 1948. — *Bull. Mus. Hist. nat.*, Paris, 427-9.
Sosa-Bourdouil (C.), 1949. — *Ann. Sci. nat.* (a) *Bot.*, 71-80, 145-62.
Sosa-Bourdouil (C.), 1954. — *8e Congr. int. Bot. Paris*, **6**, 251-3.
Soueges (R.), 1938. — *L'espèce et les classifications actuelles*. Paris, Dunod, 187 p.
Soueges (R.), 1954. — *8e Congr. int. Bot. Paris*, **8**, 252.
Steiger (E.), Schulze (E.), 1890. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **23**, 3110-3113.
Stenhouse (J.), 1840. — *Liebigs Ann.*, **35**, 1-304.
Stenhouse (J.), 1850. — *Liebigs Ann.*, **74**, 278-97.
Stepputat (W.), 1929. — *Bot. Arch.*, **24**, 354-90.
Stilling (R.A.), Browning (B.L.), 1940. — *J. industr. Engng Chem.*, ser anal., 499-502.
Stoll (A.), Ruegger (A.), 1952. — *Helv. Physiol. Pharm. Acta*, **10**, 385-94.
Stolley (E.), 1926. — *Jahresber. Niedersächs Geol.*, **19**, 1-67.
Stone (W.E.), 1890 *a*). — *Ber. dtsch. chem, Ges.*, 23, 3791-8.
Stone (W.E.), 1890 *b*). — *J. amer. chem. Soc.*, **12**, 435-40.
Stone (W.E.), 1892. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **24**, 319-21.
Stone (W.E.), 1897. — *J. amer chem. Soc.*, **19**, 608-43.
Stone (W.E.), Blundell (J.), 1950. — *Canad. J. Res.*, **28**, 676-82.
Stone (W.E.), Blundell (J.), 1951. — *Analyt. Chem.*, **23**, 771-4.
Stone (W.E.), Lotz (D.), 1891. — *J. amer. chem. Soc.*, 348-50.
Stone (W.E.), Test (W.H.), 1893. — *J. amer. chem. Soc.*, 195-8.
Stone (W.E.), Tollens (B.), 1888. — *Liebigs Ann.*, 227-49.
Storer (F.H.), Bussey (H.), 1902. — *Bull. Bussey Instn.*, 13-45.
Subrahmanyan (V.), Bains (G.S.), 1956. — *Arch. Biochem. Biophys.*, **60**, 27-34.
Sundman (J.), Saarnii (J.), Gustafsson (W.), 1951. — *Chem. Zbl.*, 2127.
Suninokura (J.), Kunihiko (C.), 1931. — *J. Biol. Chem.*, Tokyo, **14**, 343-59. (*Biol. Abstr.*, 1933, 10362, extrait.)
Tachi (I.), 1943. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, 55.
Takahashi (I.T.), 1930. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, **52**, 16-7.
Tanret (G.), 1902. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, **27**, 947-63.
Tanret (G.), 1905. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, **33**, 1059-75.
Tanret (G.), 1922. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, **31**, 388.
Testoni (G.), 1918. — *Chem. Zbl.*, 865.
Thimann (K.V.), 1957. — *The physiology of forest trees*. — New York, Ronald Press Co, 678 p.
Thomas (B.B.), 1945 *a*). — *Paper Industr.*, **26**, 1281-4.
Thomas (B.B.), 1945 *b*). — *Paper Industr.*, **27**, 374-8.
Thoms (H.), 1927. — *Die Phytochemie als Hilfsmittel zur Lösung phylogenetischer Fragend und über die Abhangigkeit chemischer Inhaltstoffe der Pflanze von äusserer Einflüssen*. — Berlin, Bornträger, 128 p.
Thomsen (Th.), 1880. — *Bull. Soc. chim, Fr.*, **33**, 494-5.

THORNE (R.F.), 1958. — *Brittonia*, **10**, 72-7.
THORPE (W.H.), 1931. — *Ann. appl. Biol.*, **18**, 406-14.
TOLLENS (B.), 1891. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, **6**, 161-2.
TOLLENS (B.), 1896. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **29**, 1202-5.
TOLLENS (B.), 1896. — *Hoppe-Seyl. Z.*, **36**, 239-43.
TOLLENS (B.), KRÜGER (M.), 1896. — *Z. angew. Chem.*, 31-46.
TOLLENS (B.), MAYER (F.), WHEELER (H.), 1889. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, 384-5.
TOLMAN (L.M.), TRESCOTT (T.C.), 1906. — *J. amer. chem. Soc.*, **28**, 1619-30.
TORICELLI (A.), 1947. — *Bull. Soc chim. Fr.*, 435.
TOTTINGHAM (W.E.), ROBERTS (R.H.), LEPROVSKY (S.), 1921. — *J. biol. Chem.*, **45**, 407-14.
TOURNEFORT (J.P. de), 1701. — *Institutiones rei herbariae*. — Paris, 3 vol.
TOURNEFORT (J.P. de), 1694. — *Eléments de botanique*. — Paris, 3 vol.
TOWERS (G.M.N.), 1951. — *Comparative chemistry and taxonomy of plants : the separation and estimation of phenolic aldehydes from alcaline nitrobenzen oxydation mixtures of plant materials*. — Thèse, Mac Gill Univ.
TOWERS (G.H.N.), GIBBS (D.R.), 1953. — *Nature*, London, **172**, 25-6.
TRAYNARD (Ph.), AYROUD (A.M.), 1954. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, 345-7.
TREVELYAN (W.E.), HARRISON (J.S.), 1952. — *Biochem. J.*, **50**, 298-309.
TSCHESCHE (R.), 1934. — *Z. angew. Chem.*, **47**, 729-32.
TSUJI (S.), KINOSHITA (J.), 1904. — *Bull. Coll. Agric.*, Tokyo, 103-110.
TURILL (W.B.), 1931. — *Ann. appl. Biol.*, **18**, 442-50.
TURILL (W.B.), 1942. — *Bot. Rev.*, **8**, 247-70, 473-532, 655-707.
UNGAR (E.), 1914. — *Beiträge zur Kenntniss der verholzten Faser*. — Dissertation, Zurich.
Van EKENSTEIN (W.A.), BLANKSMA (J.J.), 1910. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **43**, 2355-74.
Van HAARST (W.J.), OLIVIER (G.N.), 1914. — *Chem. Weekbl.*, **11**, 918.
Van ITALIE (L.), 1951. — *Pharm. Weekbl.*, **86**, 65-9.
Van KETEL (H.), 1897. — *Bot. Zbl.*, **74**, 423.
VIGANO (L.), 1928. — *Practical serology*, London, Wolf, 245 p.
VÖLCKEL (C.), 1853 *a*). — *Liebigs Ann.*, 86, 63-113.
VOTOCEK (E.), 1897. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **30**, 1195-200.
WAAGE (Th.), 1892. — *Ann. agron.*, Paris, **18**, 204-6.
WADMAN (W.H.), THOMAS (G.J.), PARDEE (A.B.), 1954. — *Analyt. Chem.*, **26**, 1192-5.
WALTON (R.P.), 1928. — *A comprehensive survey of starch chemistry*. New York, Chemical Catalog C°, 604 p.
WARNIER (W.L.A.), 1899. — *Rev. chim.*, Bruxelles, **17**, 377.
WATTIEZ (N.), STERNON (F.), 1942. — *Eléments de chimie végétale*. — Paris, Masson, 844 p.
WEEVERS (Th.), 1936. — *Proc. Kön. Akad. van Wet.*, Amsterdam.
WEEVERS (Th.), 1943. — *Blumea*, **5**, 412-22.
WEHMER (C.), 1928. — *Die Pflanzenstoffe*. — Iena, J. Springer, 123 p.
WEHMER (C.), 1931. — In : KLEIN (G.), *Handbuch der Pflanzenanalyse*, Wien, J. Springer, 1932, 1095-130.
WEHMER (C.), 1929. — *Die Pflanzenstoffe botanisch-systematisch bearbeitet Bestandsteile und Zusammensetzung der einzelnen Pflanzen und deren Produkte Phanerogamen*. — Iena, J. Springer, 3 vol.
WEIHE (H.D.), PHILIPS (H.), 1942. — *J. agric. Res.*, **64**, 401-6.
WEIHE (H.D.), PHILIPS (H.), 1947. — *J. agric. Res.*, **74**, 77-85.
WELBEL (B.), ZEISEL (S.), 1895. — *Mschr. Chem.*, **16**, 283-311.
WELD (F.), LINDSAY (J.B.), SCHNELLE (W.), TOLLENS (B.), 1890. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **23**, 2990-2.
WERMUND (R.), 1928. — *Beitr. Biol. Pfl.*, **16**, 39-80.
WHEELER (H.J.), TOLLENS (B.), 1889 *a*). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **22**, 1046.
WHEELER (H.J.), TOLLENS (B.), 1889 *b*). — *Liebigs Ann.*, **254**, 304-20.
WHEELER (H.J.), TOLLENS (B.), 1889 *c*). — *Liebigs Ann.*, **254**, 320-34
WHITE (P.B.), 1929. — *Ann. appl. Biol.*, **18**, 434-56.

Wieland (G.R.), 1933. — *Nature,* London, **131,** 360-1.
Wieland (G.R.), 1934. — *Trop. Woods,* **39,** 1-11.
Wieler (A.), 1886. — *Landw. Verssta.,* **32,** 307.
Wiesner (G.), 1878. — *Ber. Akad. Wiss. Wien,* 1-77.
Wiesner (G.), 1904. — *Ber. Akad. Wiss. Wien,* 111-8.
Wieterlack (J.), 1931. — *J. For.,* 29, 64-7.
Wiggins (I.F.), Williams (J.H.), 1952. — *Nature,* London, **170,** 279-80.
Wilkoewitz (K.), 1929. — *Bot. Arch.,* **23,** 445-531.
Williams (K.T.), Bevenue (A.), 1953. — *J. ass. off. agric. Chem.,* **36,** 969-79.
Willstatter (R.), Stoll (A.), 1913. — *Untersuchungen über Chlorophyll.* Berlin, Bornträger, 168 p.
Willstatter (R.), Zechmeister (L.), 1913. — *Ber. dtsch. chem. Ges.,* **46,** 2401-12.
Wirka (R.M.), 1929. — *Proc. amer. Wood Press. Ass.,* **25,** 180-93.
Wise (L.E.), 1944. — *Wood chemistry.* — New York, Reinhold, 330 p.
Wise (L.E.), 1945. — *Paper industr.,* **26,** 587-91.
Wise (L.E.), 1948. — *Arch. Biochem.,* **19,** 292-9.
Wise (L.E.) et Ratliff (E.K.), 1947. — *J. industr. Engng Chem., ser. anal.,* 459-62.
Wise (L.E.), Ratliff (E.K.), Browning (B.L.), 1948. — *J. industr. Engng Chem., ser. anal.,* 825-8.
Yoda (A.), 1952. — *J. chem. Soc. Japan,* **73,** 18-9.
Young (P.A.), 1927. — *Amer. J. Bot.,* 481-6.
Yundt (A.P.), 1949. — *J. amer. chem. Soc.,* 757-8.
Yundt (A.P.), 1951. — *J. amer. chem. Soc,,* 345-71.
Youngburg (G.E.), 1927. — *J. biol. Chem.,* **73,** 599-606.
Youngburg (G.B.), Pucher (G.W.), 1924. — *J. biol. Chem.,* **61,** 741-6.
Zarnack (H.E.), 1927. — *Beitr. Biol. Pfl.,* **15,** 180-227.
Zellner (J.), 1916. — *Bull. Soc. chim. Fr.,* **20,** 569.
Ziegenspeck (H.), 1926 a). — *Bot. Arch.,* **16,** 218-68.
Ziegenspeck (H.), 1926 b) — *Ber. Westpreuss. Bot. Zool. Ver.,* 45-60.
Ziegenspeck (H.), 1927. — *Bot. Arch.,* **17,** 212-312.

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

STRUCTURE DES NUCLEOPROTEINES

1107 61

Vu et approuvé pour imprimer.
Montpellier, le 10 juillet 1961.
Le Recteur
Signé : O. RICHARD

Vu et approuvé.
Montpellier, le 8 juillet 1961.
Le Doyen,
Signé : R. CHARLIER

Imprimerie M. LECONTE
98, Cours Lieutaud, 98
M A R S E I L L E